

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年10 月23 日 (23.10.2003)

PCT

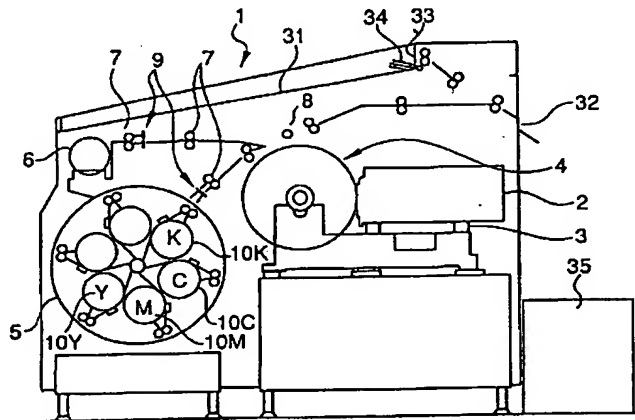
(10) 国際公開番号
WO 03/086773 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B41M 5/38, 5/40 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県 南足柄市 中沼 2 1 0 番地 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04106
- (22) 国際出願日: 2003 年3 月31 日 (31.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮宅 一仁 (MIYAKE, Kazuhito) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士宮市 大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社 社内 Shizuoka (JP). 山本 充 (YAMAMOTO, Mitsuru) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士宮市 大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社 社内 Shizuoka (JP). 松下 哲規 (MATSUSHITA, Tetsunori) [JP/JP]; 〒418-8666 静岡県 富士宮市 大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社 社内 Shizuoka (JP).
- (30) 優先権データ:
特願2002-98802 2002 年4 月1 日 (01.04.2002) JP
特願2002-152500 2002 年5 月27 日 (27.05.2002) JP
特願2002-216943 2002 年7 月25 日 (25.07.2002) JP
特願2002-217154 2002 年7 月25 日 (25.07.2002) JP

[続葉有]

(54) Title: MULTICOLOR IMAGE FORMING MATERIAL

(54) 発明の名称: 多色画像形成材料



(57) Abstract: A multicolor image forming material comprising an image receiving sheet having an image receiving layer, and at least four types of thermal transfer sheets each having a photothermal conversion layer and an image forming layer, and being used for image recording by applying a laser beam, wherein the photothermal conversion layer contains poly-amide/-imide of a specific structure and a cyanine dye of a specific structure. A multicolor image forming material, wherein the difference, in a visible light region, between the reflectance of the image forming layer of a thermal transfer sheet prior to image recording by the application of a laser beam and the reflectance of an image forming layer transferred by laser beam application onto the image receiving layer of an image receiving sheet is up to 10% for the image forming layer of each thermal transfer sheet; and a multicolor image forming material, wherein the color difference between the hue, when not exposed immediately after image recording, of an image forming layer transferred by laser beam application onto the image receiving layer of an image receiving sheet and the hue after exposed is up to 2 for the image forming layer of each thermal transfer sheet.

(57) 要約: 本発明は、受像層を有する受像シートと、光熱変換層と画像形成層とを有する4種類の熱転写シート以上とからなり、レーザー光を照射して画像記録するための多色画像形成材料であって、該光熱変換層に特定構造のポリアミドイミドと特定構造のシアニン系の色素を含有させた多色画像形成材料を提供する。さらにレーザー光が照射され画像記録が行われる前

[続葉有]

WO 03/086773 A1



岡山 富士宮市 大中里 200 番地 富士写真フイルム
株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-
6028 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森
ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

の熱転写シートの画像形成層の反射率と、レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の反射率との可視光領域における差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ10%以下である多色画像形成材料、並びにレーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の画像記録直後の曝光されていないときの色相と曝光した後の色相との色差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ2以内である多色画像形成材料を提供する。

明 細 書

多色画像形成材料

技術分野

本発明は、熱転写シートおよび受像シートからなり、レーザー光を用いた多色画像形成方法に用いることができる画像形成材料に関する。

背景技術

グラフィックアート分野では、カラー原稿からリスフィルムを用いて作製された一組の色分解フィルムを使用して印刷版の焼付けが行われるが、一般に、本印刷（実際の印刷作業）の前に色分解工程での誤りや色補正の必要性等をチェックするために、色分解フィルムからカラープルーフを作製している。カラープルーフには、中間調画像の高再現性を可能とする高解像力の実現や、高い工程安定性等の性能が望まれている。また、実際の印刷物に近似したカラープルーフを得るために、カラープルーフに使用される材料としては、実際の印刷物に使用される材料、例えば基材としては印刷本紙を、色材としては顔料を用いることが好ましい。また、カラープルーフの作製方法としては、現像液を用いない乾式の方法の要望が高い。

乾式のカラープルーフ作製法として、最近の印刷前工程（プリプレス分野）における電子化システムの普及に伴い、デジタル信号から直接カラープルーフを作製する記録システムが開発されている。このような電子化システムは、特に高画質のカラープルーフを作製するのが目的であり、一般的には、150線/インチ以上の網点画像を再現する。デジタル信号から高画質のプルーフを記録するためには、デジタル信号により変調可能で、かつ記録光を細く絞り込むことが可能なレーザー光を記録ヘッドとして用いる。このため、レーザー光に対して高い記録感度を示し、かつ、高精細な網点を再現可能にする高解像力を示す画像形成材料の開発が必要となる。

レーザー光を利用した転写画像形成方法に用いられる画像形成材料としては、

支持体上に、レーザー光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及び顔料が熱溶解性のワックス、バインダー等の成分中に分散された画像形成層をこの順に有する熱溶解転写シート（特開平５－５８０４５号公報）が知られている。これらの画像形成材料を用いる画像形成方法では、光熱変換層のレーザー光照射領域で発生した熱によりその領域に対応する画像形成層が溶融し、転写シート上に積層配置された受像シート上に転写され、受像シート上に転写画像が形成される。

また、特開平６－２１９０５２号公報には、支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、非常に薄層（ $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ）の熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられた熱転写シートが開示されている。この熱転写シートでは、レーザー光を照射されることによって、前記熱剥離層の介在により結合されている画像形成層と光熱変換層との間の結合力が、低減され、熱転写シート上に積層配置した受像シート上に、高精細な画像が形成される。前記熱転写シートを用いた画像形成方法は、所謂「アブレーション」を利用しており、具体的には、レーザー光の照射を受けた領域で、熱剥離層が一部分解し、気化するため、その領域での画像形成層と光熱変換層との間の接合力が弱まり、その領域の画像形成層が上に積層した受像シートに転写される現象を利用している。

これらの画像形成方法は、受像シート材料として受像層（接着層）を付設した印刷本紙を用いることができること、色の異なる画像を次々と受像シート上に転写することによって多色画像が容易に得られること等の利点を有し、特にアブレーションを利用する画像形成方法は、高精細な画像が容易に得られるという利点を有し、カラーブルーフ（DDCP：ダイレクト・ディジタル・カラーブルーフ）、あるいは高精細なマスク画像を作製するのに有用である。

DTP 環境が進む中、CTP（Computer To Plate）使用先は中間のフィルム出し工程がなくなり、校正刷りやアナログ方式のブルーフから DDCP 方式によるブルーフニーズが強くなってきているが、近年さらに高品位・高安定性で、印刷一致性に優れた大サイズの DDCP が望まれている。

レーザー熱転写方式は高解像度での印画が可能であり、従来から①レーザー昇華方式、②レーザーアブレーション方式、③レーザー溶融方式等のシステムがある。

上記のいずれのシステムを採用するにせよ、用いられる熱転写シートおよび受像シートからなる多色画像形成材料には、記録画像の感度、曝光前後の色相変動が小さいこと、さらには光熱変換層の塗布液の経時安定性の改善等が求められている。

また、レーザー光を照射して画像記録をする際に、記録時間を短縮するために、複数のレーザービームを用いた、マルチビームからなるレーザー光が近年使用されている。従来の熱転写シートを用いてマルチビームであるレーザー光で記録すると、受像シート上に形成された転写画像の画像濃度が不十分となる場合がある。特に画像濃度の低下は、高エネルギーでレーザー記録した場合に著しくなる。本発明者が検討した結果、画像濃度の低下は、高エネルギーでレーザー照射した場合に生じる転写ムラが原因であることがわかった。

また、レーザー光を照射して画像記録を行った際、光熱変換層に含まれている光熱変換物質あるいはその分解物が画像形成層へ移行して、それらが画像形成層と一緒に転写されてしまい形成された転写画像の色相を悪化させるという問題がある。

これらの問題の解決も求められている。

発明の開示

本発明の目的は、高品位・高安定性で、印刷一致性に優れた大サイズのDDCPを提供することが可能であり、具体的には本発明は、

(1) 熱転写シートは、高感度で、耐光性に優れ、かつそれを形成するための塗布液が経時安定性に優れ、光熱変換層が顔料色材、印刷物との比較でも照明光源の影響を受けない、色材薄膜の転写で、網点のキレ、安定性に優れ、

(2) 受像シートはレーザーエネルギー熱転写シートの画像形成層を安定、確実に受像でき、

(3) アート(コート)紙、マット紙、微塗工紙等少なくとも $64 \sim 157 \text{ g/m}^2$ の範囲に対応して本紙転写可能、微妙な質感描写や正確な紙白(ハイキー部)再現ができ、更に

(4) きわめて安定した転写剥離性が得られ、

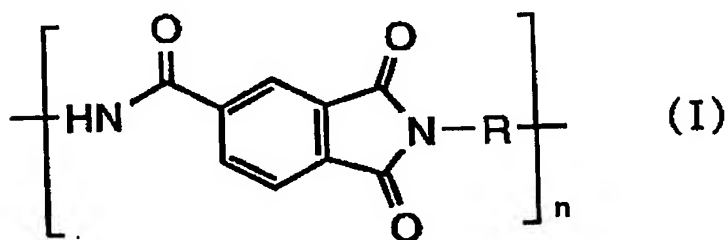
(5) 異なる温湿度条件下において、マルチビームであるレーザー光により、高エネルギーでレーザー記録した場合も、色相及び画質が良好であり、安定した転写濃度の画像を受像シート上に形成し得る多色画像形成方法に用いられる、多色画像形成材料を提供することを目的とする。

本発明は、下記構成の多色画像形成材料であり、本発明の上記目的が達成される。

(1) 受像層を有する受像シートと、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有する少なくとも4種類の熱転写シートとからなり、各熱転写シートの画像形成層と前記受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、レーザー光を照射して、画像形成層のレーザー光照射領域を受像シートの受像層上へ転写して画像記録するための多色画像形成材料であって、

該光熱変換層のバインダーとしてポリアミドイミドを含有することを特徴とする多色画像形成材料。

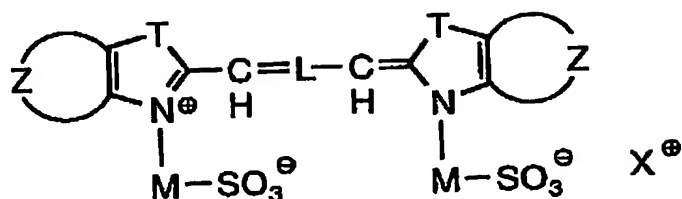
(2) バインダーとして下記一般式(I)で表されるポリアミドイミドが用いられていることを特徴とする上記(1)に記載の多色画像形成材料。



(一般式(I)中、Rは2価の連結基を表す。)

(3) 光熱変換層に光熱変換物質として下記一般式(I')で表される色素が用いられていることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の多色画像形成材料。

一般式(I')



(一般式(I') 中:

Zは、ベンゼン環、ナフタレン環又は複素芳香族環を形成するための原子団を表す。

Tは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^1)-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-$ 、または $-\text{C}(\text{R}^4)=\text{C}(\text{R}^5)-$ を表す。ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アシル基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、またはスルホンアミド基を表す。

Lは、5個または7個のメチン基が共役二重結合によって連結されて生じる3価の連結基を表す。

Mは、2価の連結基を表す。

X^+ は、陽イオンを表す。))

(4) ポリアミドイミドのガラス転移温度が260℃以上であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の多色画像形成材料。

(5) ポリアミドイミドのTGA法で測定される5%質量減少温度が、400℃以上であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の多色画像形成材料。

(6) レーザー顕微鏡により観察した光熱変換層におけるレーザー光照射領域の変形の大きさ(変形率)が、下記数式(1)で算出される値として、150%以上であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の多色画像形成材料。

数式(1): 変形率 = $\{ (a+b) / (b) \} \times 100$

a: 光熱変換層記録部の光記録後の増加した断面積

b : 光熱変換層記録部の光記録前の断面積

(7) 光熱変換層バインダーの凝集エネルギー密度が2.7以上であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の多色画像形成材料。

(8) 光熱変換層の光学濃度(OD)と層厚(μm)の比(OD/層厚)が、0.57以上であることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載の多色画像形成材料。

(9) 各熱転写シートの画像形成層の光学濃度(OD)と膜厚の比(OD/膜厚)が1.80以上であることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載の多色画像形成材料。

(10) 支持体上に少なくとも受像層を有する受像シートと、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有する少なくとも4種類の熱転写シートとからなり、各熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、レーザー光を照射して、画像形成層のレーザー光照射領域を受像シートの受像層上へ転写して画像記録する多色画像形成材料であって、

レーザー光が照射され画像記録が行われる前の熱転写シートの画像形成層の反射率と、レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の反射率との可視光領域における差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ10%以下であることを特徴とする多色画像形成材料。

(11) 支持体上に少なくとも受像層を有する受像シートと、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有する少なくとも4種類の熱転写シートとからなり、各熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、レーザー光を照射して、画像形成層のレーザー光照射領域を受像シートの受像層上へ転写して画像記録する多色画像形成材料であって、

レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の画像記録直後の曝光されていないときの色相と曝光した後の色相との色差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ2以内であることを特徴とする多色画像形成材料。

(12) レーザー光の光源波長が、750～850nmであることを特徴とする上記(10)又は(11)に記載の多色画像形成材料。

(13) 各熱転写シートにおいて、光熱変換層のバインダーの樹脂がイミド結合を有することを特徴とする上記(10)～(12)のいずれかに記載の多色画像形成材料。

(14) 光熱変換層のバインダーの樹脂の沖津法により導かれるSP値が25以上であることを特徴とする上記(10)～(13)のいずれかに記載の多色画像形成材料。

(15) 光熱変換層の光熱変換物質がシアニン系色素であることを特徴とする上記(10)～(14)のいずれかに記載の多色画像形成材料。

(16) シアニン系色素が上記一般式(I')で表される色素がであることを特徴とする上記項(15)に記載の多色画像形成材料。

(17) 前記レーザー光の前記各熱転写シートを走査する速度が、1m/秒以上であることを特徴とする上記(1)～(16)のいずれかに記載の多色画像形成材料。

(18) レーザー光を照射して画像記録する際に、前記各熱転写シートの光熱変換層に与えられるエネルギーが、300mJ/m²以下であることを特徴とする上記(1)～(17)のいずれかに記載の多色画像形成材料。

(19) 記録画像の解像度が2000dpi以上であることを特徴とする上記(1)～(18)のいずれかに記載の多色画像形成材料。

図面の簡単な説明

図1は、レーザーを用いた薄膜熱転写による多色画像形成の機構の概略を説明するための概略断面図である。

図2は、レーザー熱転写用記録装置の構成例を示す概略図である。

図3は、熱転写装置の構成例を示す概略図である。

図4は、レーザー熱転写用記録装置 FINALPROOF を用いたシステムの流れを示すチャートである。

発明を実施するための最良の形態

本発明者は、高品位・高安定性で、印刷一致性に優れたB2/A2以上更には

B1/A1以上の大サイズのDDCPを提供するために鋭意検討した結果、本紙転写・実網点出力・顔料タイプのB2サイズ以上の画像形成材料および出力機と高品位CMSソフトからなるDDCP用レーザー熱転写記録システムを開発した。この性能の特徴、システム構成及び技術ポイントは次の通りである。性能の特徴は①ドット形状がシャープであるため、印刷物近似性に優れた網点を再現できる。②色相の印刷物近似性が良好である。③記録品質は環境温湿度の影響を受けにくく、また繰り返し再現性が良いため、安定したプルーフを作成できる。④熱転写シートは、高感度で、膜カブリ故障が軽減されかつ解像度が良好であり、光熱変換層が耐光性に優れ、かつそれを形成するための塗布液が経時安定性に優れる。⑤異なる温湿度条件下で、マルチビームである高エネルギーのレーザーにより記録した場合も、色相及び画質が良好で、安定した転写濃度の画像を熱転写シートから受像シート上に形成し得る。

このような性能の特徴が得られる材料の技術的ポイントは薄膜転写技術を確立したこと、レーザー熱転写システムに要求される材料の真空密着保持性・高解像度記録への追従・耐熱性の改良がポイントである。具体的には①赤外吸収色素の導入による光熱変換層を薄膜化すること、およびバインダーと赤外吸収色素を特定の組み合わせとすること②高Tgポリマー導入による光熱変換層の耐熱性を強化すること、③耐熱性顔料導入により色相安定化を図ること、④ワックス、無機顔料等の低分子成分添加により接着力・凝集力をコントロールすること、⑤光熱変換層へのマット材添加により、画質劣化を伴わないで真空密着性を付与すること等が挙げられる。

システムの技術的ポイントは、①記録装置の多数枚連続集積のためのエア搬送、②熱転写装置の、転写後カール低減のための本紙上挿入、③システム接続拡張性を持たせた汎用出力ドライバーの接続等が挙げられる。

本発明のシステムでは薄膜熱転写方式を発明、採用したことによって高解像度、高画質化を達成した。本発明のシステムは、解像度が2000dpi以上、好ましくは2400dpi以上、より好ましくは2600dpi以上の転写画像を得ることの出来るシステムである。薄膜熱転写方式とは層厚が0.01~0.9 μ mの薄膜の画像形成層を部分的に溶融しない状態またはほとんど溶融しない状態

で受像シートに転写する方式である。即ち記録された部分が薄膜として転写するため、極めて解像度の高い熱転写方式を開発したものである。

薄膜熱転写を効率的に行う好ましい方法は、光記録によって光熱変換層内部をドーム状に変形させ、画像形成層を押し上げ、画像形成層と受像層との密着力を高め、転写しやすくすることである。この変形が大きいと画像形成層を受像層に押しつける力が大きいので転写しやすくなり、一方、変形が小さいと画像形成層を受像層に押しつける力が小さいので十分な転写が出来ない部分が出てくる。そこで薄膜転写に好ましい変形はレーザー顕微鏡（VK8500、キーエンス社製）により観察したもので、この変形の大きさは光熱変換層の記録部の光記録後の増加した断面積（a）と光熱変換層の記録部の光記録前の断面積（b）を加えた値を光熱変換層の記録部の光記録前の断面積（b）で除した値に100を乗じて計算される変形率で評価できる。即ち変形率＝ $\{(a+b)/(b)\} \times 100$ である。変形率は110%以上、好ましくは125%以上、更に好ましくは150%以上である。破断伸びを大きくすれば変形率は250%より大きくても良いが、通常は250%程度以下に抑えることが好ましい。

薄膜転写における画像形成材料の技術ポイントは以下の通りである。

1. 高熱応答性と保存性の両立

高画質を達成するためにはサブミクロンオーダーの薄膜の転写が必要であるが所望の濃度を出すためには、高濃度に顔料を分散した層を作る必要があり、熱応答性とは相反する。また、熱応答性は保存性（吸光度の維持）および感度と密接に関係する。これらの関係を光熱変換層のバインダーポリマーと色素の組み合わせの開発により解決した。

2. 高い真空密着性の確保

高解像度を追求した薄膜転写では転写界面は平滑な方が好ましいが、それでは十分な真空密着性が得られない。これまでの真空密着性付与の常識にとらわれず、比較的粒径の小さなマット剤を多めに、画像形成層の下の層に入れることで、熱転写シートと受像シート間に適度なギャップを均一に保ち、マット剤による画像の抜けが無く、薄膜転写の特徴を確保したまま、真空密着性を付与させた。

3. 耐熱性有機素材の使用

レーザー記録時にレーザー光を熱に変換する光熱変換層は約700℃に、顔料色材を含む画像形成層は約500℃にも達する。光熱変換層の素材として有機溶剤塗布可能な耐熱性に優れたポリイミドを開発すると共に、顔料色材として印刷用顔料よりも耐熱性が高く、安全で色相のあった、顔料を開発した。

4. 表面清浄性の確保

薄膜転写では熱転写シートと受像シート間のごみは画像欠陥となり、重大な問題である。機器外部からの進入・材料カッティングでの発生などがあり、材料管理だけでは不十分であり、機器にごみを除去する機構を付ける必要があったが、転写材料表面をクリーニングできる適度な粘着性を維持できる素材を見出し、搬送ローラー材質を変更することにより生産性を低下することなく、ごみの除去を実現した。

以下、本発明のシステムについて詳述する。

本発明はシャープな網点による熱転写画像を実現し、かつ本紙転写及びB2サイズ以上の記録(515mm×728mm以上)が出来ることが好ましい。更に好ましくは、B2サイズは543mm×765mmであり、これ以上の大きさに記録が可能であるシステムである。

本発明が開発したシステムの性能の特長の一つはシャープなドット形状が得られるということである。このシステムで得られた熱転写画像は2000dpi以上、好ましくは2400dpi以上の解像度で印刷線数に応じた網点画像とすることができる。1つ1つの網点はにじみ・欠けがほとんどなく形状が非常にシャープであるため、ハイライトからシャドウまでの高範囲の網点をクリアーに形成することができる。その結果、イメージセッターやCTPセッターと同じ解像度で高品位な網点出力が可能であり、印刷物近似性の良い網点と階調を再現することができる。

また、本発明が開発したシステムの性能の特長の二つ目は繰り返し再現性が良好であるということである。この熱転写画像は、網点形状がシャープであるためレーザービームに対応した網点を忠実に再現でき、また記録特性の環境温湿度依存性が非常に小さいため、幅広い温湿度環境下で色相・濃度とも安定した繰り返し再現性を得ることができる。

更に本発明が開発したシステムの性能の特長の三つ目は色再現が良好であるということである。このシステムで得られた熱転写画像は、印刷インクに使用されている着色顔料を用いて形成されており、また繰り返し再現性が良好なため高精度のCMS(カラーマネージメントシステム)を実現できる。

また、この熱転写画像は、Japan カラー、SWOP カラーなどの色相、即ち、印刷物の色相とほぼ一致させることができ、蛍光灯や白熱灯など光源が変わったときの色の見え方についても印刷物と同様の変化を示すことができる。

また、本発明が開発したシステムの性能の特長の四つ目は文字品質が良好であるということである。このシステムで得られた熱転写画像は、ドット形状がシャープなので、微細文字の細線がきれよく再現できる。

次に本発明のシステムの材料技術の特徴について更に詳述する。DDCP 用熱転写方式として、①昇華方式、②アブレーション方式、③熱溶融方式のものがある。①、②の方式は色材が昇華もしくは飛散する方式であるため網点の輪郭がぼやけてしまう。一方③の方式も溶融物が流動するのでクリアな輪郭が出ない。我々は薄膜転写技術を基本に、レーザー熱転写系での新たな問題点をクリアし、さらに高画質のものにするため、下記に述べる技術を盛り込んだ。

材料技術の特徴の第1はドット形状のシャープ化である。レーザー光を光熱変換層で熱に変換し、隣接する画像形成層に伝え、画像形成層が受像層に接着することにより画像記録を行う。ドット形状をシャープにするためにはレーザー光により発生した熱が、面方向に拡散せずに転写界面まで伝えられ、加熱部/非加熱部の境界面で画像形成層がシャープに破断する。このために、熱転写シートにおける光熱変換層の薄膜化と画像形成層の力学特性を制御する。

ドット形状のシャープ化の技術1は光熱変換層の薄膜化である。シミュレーションでは、光熱変換層は瞬間的に約700℃に達すると推定され、膜が薄いと変形や破壊がおこりやすい。変形・破壊が起こると光熱変換層が画像形成層とともに受像シートに転写したり、転写像が不均一になるという実害を生じる。一方、所定の温度を得るには膜中に光熱変換物質を高濃度に存在させねばならず、色素の析出や隣接層への移行といった問題も発生する。光熱変換物質としては従来カーボンが使用されることが多かったが、本材料ではカーボンに比べ使用量が少なく

てすむ赤外吸収色素を用いた。バインダーは高温でも十分な力学強度を持ち、さらに赤外吸収色素の保持性のよいポリアミドイミド系化合物を導入した。

このように、光熱変換特性の優れた赤外吸収色素及びポリアミドイミド系化合物などの耐熱性バインダーを選定することにより、光熱変換層を約 $0.5\mu\text{m}$ 以下に薄膜化することが好ましい。

また、光熱変換層において、赤外吸収色素とポリアミドイミド系化合物とを組み合わせることにより、光熱変換層用塗布液の経時安定性が良好となり、経時後の吸光度低下が防止できる、しかも光熱変換層の吸光度が高くなり、感度が向上する。さらに曝光後の色相変動が小さくなり、耐光性が向上する。

また、ドット形状のシャープ化の技術 2 は画像形成層の特性の改良である。光熱変換層の変形が起こったり、または画像形成層そのものが高熱により変形すると、受像層に転写した画像形成層はレーザー光の副走査パターンに対応した厚みムラを生じ、そのため画像が不均一になり見かけの転写濃度が低下する。この傾向は画像形成層の厚みが薄いほど顕著である。一方、画像形成層の厚みが厚いとドットのシャープさが損なわれかつ感度も低下する。

この相反する性能を両立させるために、ワックス等の低融点物質を画像形成層に添加することにより転写ムラを改良することが好ましい。また、バインダーの代わりに無機微粒子を添加することにより層厚を適正に上げることで、加熱部／非加熱部の界面で画像形成層がシャープに破断するようにし、ドットのシャープさ・感度を保ちつつ転写ムラを改良することができる。

また、一般にワックス等の低融点物質は、画像形成層表面に滲み出たり、結晶化する傾向があり、画質や熱転写シートの経時安定性に問題を生じる場合がある。

この問題に対処するためには、画像形成層のポリマーとの Sp 値差が小さい低融点物質を使用することが好ましく、ポリマーとの相溶性を上げ、低融点物質の画像形成層からの分離を防止することができる。また、構造の異なる数種類の低融点物質を混合することで共融化させ結晶化を防止することも好ましい。その結果、ドット形状がシャープでかつむらの少ない画像が得られる。

また、材料技術の特徴の第 2 は記録感度に温湿度依存性があるということを見

出した点である。一般に、熱転写シートの塗布層が吸湿することで層の力学物性と熱物性が変化し、記録環境の湿度依存性が生じる。

この温湿度依存性を少なくするためは、光熱変換層の色素/バインダー系、および画像形成層のバインダー系を有機溶剤系にすることが好ましい。また、受像層のバインダーとしてポリビニルブチラールを選択すると共にその吸水性を小さくするためにポリマー疎水化技術を導入することが好ましい。ポリマー疎水化技術としては、特開平 8-238858 号公報に記載のようにヒドロキシル基を疎水基と反応させたり、2つ以上のヒドロキシル基を硬膜剤で架橋するなどが挙げられる。

材料技術の特徴の第 3 は色相の印刷物近似性を改良した点である。サーマルヘッド方式のカラープルーフ（例えば、富士写真フイルム社製 FirstProof）での顔料の色マッチング、安定分散技術に加え、レーザー熱転写システムで新たに生ずる下記の問題点をクリアーした。即ち色相の印刷物近似性改良の技術 1 は高耐熱性顔料を使用した点である。通常、レーザー露光による印画時に画像形成層にも約 500℃以上の熱がかかり、従来使用していた顔料では熱分解してしまうものがあつたが、耐熱性の高い顔料を画像形成層に採用することによりこれを防止することができる。

そして、色相の印刷物近似性改良の技術 2 は赤外吸収色素の拡散防止である。印画時の高熱により、赤外吸収色素が光熱変換層から画像形成層に移行すると、色相が変化してしまうのを防止するために、前述したように保持力の強い赤外吸収色素/バインダーの組み合わせで光熱変換層を設計することが好ましい。

材料技術の特徴の第 4 は高感度化である。一般に、高速印画ではエネルギー不足となり特にレーザー副走査の間隔に対応する隙間が発生する。前述したように光熱変換層の色素高濃度化および光熱変換層・画像形成層の薄膜化は、熱の発生/伝達の効率を上げることができる。さらに、加熱時に画像形成層がわずかに流動し隙間を埋める効果と受像層との接着性をあげる目的で、画像形成層へ低融点物質を添加することが好ましい。また、受像層と画像形成層との接着性を上げ、転写した画像の強度を十分持たせるために、受像層のバインダーとして例えば、画像形成層と同じポリビニルブチラールを採用することが好ましい。

材料技術の特徴の第5は真空密着性の改良である。受像シートと熱転写シートは、真空密着によりドラム上に保持されることが好ましい。この真空密着は両シートの接着力制御により画像を形成しているため受像シートの受像層面と転写シートの画像形成層面のクリアランスに画像転写挙動が非常に敏感なので重要である。ゴミ等異物のきっかけで材料間のクリアランスが広がってしまうと画像欠陥や画像転写ムラが生じてしまう。

このような画像欠陥や画像転写ムラを防止するには、熱転写シートに均一な凹凸をつけることで、エアーのとおりをよくし均一なクリアランスを得ることが好ましい。

真空密着性改良の技術1は熱転写シートとの表面凸凹化である。2色以上の重ね印画でも真空密着性の効果を十分に出せるように、凹凸は熱転写シートにつけた。熱転写シートに凹凸をつける方法としては、一般にエンボス処理等の後処理、塗布層へのマット剤添加があるが、製造工程簡略化、材料の経時安定化のためにマット剤添加が好ましい。マット剤は塗布層厚みより大きいものが必要であり、マット剤を画像形成層に添加するとマット剤の存在する部分の画像が欠落するという問題が発生するので、最適な粒径のマット剤を光熱変換層に添加することが好ましく、これにより画像形成層そのものはほぼ均一な厚みとなり、欠陥のない画像を受像シート上に得ることができる。

材料技術の特徴の第6は、主として本発明の第2の態様に関するもので、熱転写シートの画像形成層の改良である。既述したように、レーザー光が照射され画像記録が行われる前の熱転写シートの画像形成層の反射スペクトルと、レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の反射スペクトルとの可視光領域における差が10%以下となるように、あるいは、レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の画像記録直後の曝光されていないときの色相と曝光した後の色相との色差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ2以内となるように熱転写シートを構成することも好ましい。この場合、光熱変換層のバインダーにポリアミドイミドを用いずとも、本発明の目的を達成することができる。このような特徴をもつ熱転写シートを構成する方法は特に制限されるものではないが、具体的には、熱転写シートの光熱変

換層のバインダー、光熱変換物質を後述するものから選択し調節する、あるいは、色素、色素分解物が無色のものを用いる、または色素、色素分解物を漂白するなどの方法が挙げられる。

次に本発明のシステムのシステム化技術の特徴について述べる。システム化技術の特徴 1 は記録装置の構成である。これまで述べたようなシャープなドットを確実に再現するため、記録装置側も高精度な設計が要求される。従来のレーザー熱転写用記録装置と基本的構成は同様である。この構成はハイパワーの複数のレーザーを備えた記録ヘッドが、ドラム上に固定された熱転写シートと受像シートにレーザーを照射して記録する、いわゆるヒートモードのアウトードラム記録システムである。その中で、以下の態様が好ましい構成である。

記録装置の構成 1 はごみの混入を避けることである。受像シート及び熱転写シートの供給は、全自動ロール供給とする。少数枚のシート供給では人体から発生するごみの混入が多いので、ロール供給を採用した。

熱転写シートは 4 色各 1 ロールずつあるため、ローディングユニットが回転して各色のロールを切り替えるようにしている。各フィルムはローディング中にカッターで所定長に切断された後、ドラムに固定される。記録装置の構成 2 は記録ドラム上の受像シートと熱転写シートとの密着を強くすることである。受像シート及び熱転写シートの記録ドラムへの固定は真空吸着とする。メカ固定では受像シート及び熱転写シート間の密着力を強くできないため、真空吸着を採用した。記録ドラム上には多数の真空吸着孔を形成し、ドラム内部をブローや減圧ポンプなどにより減圧にすることによりシートがドラムに吸着される。受像シートが吸着されている上から熱転写シートがさらに吸着されるために、熱転写シートのサイズを受像シートより大きくする。最も記録性能に影響の大きい熱転写シートと受像シートの間のエアは、受像シートの外の熱転写シートだけのエリアから吸引される。

記録装置の構成 3 は排出台上に複数枚安定に集積することである。本装置では、B 2 サイズ以上の大面積のシートを何枚も排出台上に重ねて集積できるものとする。熱接着性を持つ、既に集積されたフィルム A の受像層の上に次のシート B を排出すると、両者が貼りついてしまうことがある。貼りつくとき次のシートがき

ちんと排出されずにジャムが発生するので問題である。貼りつき防止にはフィルムAとBの接触を防止することが最善である。接触防止策としてはいくつかの方法が知られている。(a)排出台に段差を設けフィルム形状を平坦でなくすことによりフィルム間にすきまをつくる方法、(b)排出口を排出台よりも高い位置にして排出フィルムを上から落とす構造にする方法、(c)エアーを両フィルムの間に噴出して後から排出されるフィルムを浮き上がらせる方法、などがある。このシステムではシートサイズがB2と非常に大きいため、(a)、(b)の方法では構造が非常に大きくなってしまいうので、(c)のエアー噴出法を採用した。そのためにエアーを両シートの上に噴出して後から排出されるシートを浮き上がらせる方法を採用するものとする。

本装置の構成例を図2に示す。

以上のような本装置に画像形成材料を適用してフルカラーの画像を形成するシーケンス（以上、本システムの画像形成シーケンスという）を説明する。

- 1) 記録装置1の記録ヘッド2の副走査軸が副走査レール3により、また記録ドラム4の主走査回転軸並びに熱転写シートローディングユニット5が原点に復帰する。
- 2) 受像シートロール6が搬送ローラ7によってほどかれて記録ドラム4上に受像シート先端が記録ドラムに設けられた吸引孔を介して真空吸引されて固定される。
- 3) 記録ドラム4上にスクイーズローラ8が降りてきて、受像シートを抑えつけながら、ドラムの回転により受像シートがさらに規定量搬送されたところで停止しカッター9によって規定長に切断される。
- 4) 更に記録ドラム4が1周して受像シートのローディングが終了する。
- 5) 次に受像シートと同様のシーケンスで、1色目一黒一の熱転写シートKが熱転写シートロール10Kから繰り出され、切断されてローディングされる。
- 6) 次に記録ドラム4が高速回転を始め、副走査レール3上の記録ヘッド2が動き始め、記録開始位置に到達したところで記録画像信号に従って記録ヘッド2により記録レーザーが記録ドラム4上に照射される。記録終了位置で照射を終了し、副走査レール動作、ドラム回転が停止する。副走査レール上の記録ヘッドを原

点に戻す。

7) 記録ドラム上に受像シートを残したまま、熱転写シートKだけを剥がしとる。そのため、熱転写シートKの先端を爪でひっかけて排出方向に引っ張り出して、廃棄口32から廃棄箱35へ廃棄する。

8) 5) ~ 7) を残りの3色分繰り返す。記録順序は黒の次は、シアン、マゼンタ、イエローの順序である。即ち、2色目—シアンの熱転写シートCが熱転写シートロール10Cから、3色目—マゼンターの熱転写シートMが熱転写シートロール10Mから、4色目—イエロー—の熱転写シートYが熱転写シートロール10Yから順次繰り出される。一般の印刷順序とは逆であるが、これは後の工程の本紙転写によって本紙上の色順序が逆になるからである。

9) 4色が完了すると、最後に記録済みの受像シートを排出台31まで排出する。ドラムから剥がしとる方法は7)の熱転写シートと同じであるが、熱転写シートと違い廃棄しないので、廃棄口32まで進んだところでスイッチバックによって排出台に戻す。排出台に排出される際には、排出口33の下からエアー34を噴出して複数枚の集積を可能にしている。

上記熱転写シートロール及び受像シートロールの供給部位又は搬送部位の何れかの搬送ローラ7に、表面に粘着材料が配設された粘着ローラーを用いることが好ましい。

粘着ローラーを設けることにより、熱転写シート及び受像シートの表面をクリーニングすることができる。

粘着ローラーの表面に配設される粘着材料としては、エチレン—酢酸ビニル共重合体、エチレン—エチルアクリレート共重合体、ポリオレフィン樹脂、ポリブタジエン樹脂、スチレン—ブタジエン共重合体(SBR)、スチレン—エチレン—ブテン—スチレン共重合体(SEBS)、アクリロニトリル—ブタジエン共重合体(NBR)、ポリイソブレン樹脂(IR)、スチレン—イソブレン共重合体(SIS)、アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ブチルゴム、ポリノルボルネン等が挙げられる。

粘着ローラーは熱転写シート及び受像シートの表面と接触することにより、その表面をクリーニングすることができ、接触圧は接触していれば格別限定されな

い。

粘着ローラーに使用する粘着性を有する素材のビッカース硬さ Hv は 50kg/mm^2 ($\div 490\text{MPa}$) 以下であることが、異物であるゴミを十分に取り除き、画像欠陥を抑制可能であることから好ましい。

ビッカース硬さというのは、対面角が 136 度の正四角錐形のダイヤモンド圧子に静荷重をかけて硬さを測定した硬さであり、ビッカース硬さ Hv は以下の式で求められる。

$$\text{硬さ Hv} = 1.854 P / d^2 \text{ (kg/mm}^2\text{)} \div 18.1692 P / d^2 \text{ (MPa)}$$

ここで P: 荷重の大きさ (Kg)、d: くぼみの正方形の対角線長さ (mm)

また本発明においては、上記の粘着ローラーに使用する粘着性を有する素材の 20°C における弾性率が 200kg/cm^2 ($\div 19.6\text{MPa}$) 以下であることが、上記と同様に異物であるゴミを十分に取り除き、画像欠陥を抑制可能であることから好ましい。

システム化技術の特徴 2 は熱転写装置の構成である。

記録装置で画像を印刷された受像シートを、印刷本紙（「本紙」と呼ぶ）に転写する工程を行うため、熱熱転写装置を使用する。この工程は First ProofTMと全く同じである。受像シートと本紙を重ねて熱と圧力をかけると両者が接着し、その後本紙から受像フィルムを引き剥がすと、画像と接着層だけが本紙上に残り、受像シート支持体とクッション層ははがれる。従って実用上は画像が受像シートから本紙に転写されることになる。

First ProofTMでは、アルミニウム製のガイド板の上に本紙と受像シートを重ねてヒートローラの間を通すことによって転写している。アルミニウムガイド板を使用するのは本紙の変形を防ぐためである。しかし、これを B2 サイズの本システムに採用すると、B2 より大きなアルミニウムガイド板が必要となり、装置の設置スペースが大きくなるという問題が発生する。そこで本システムではアルミニウムガイド板を使用しないで、更に搬送パスが 180 度回転して挿入側に排出されるような構造を採用したので、設置スペースは非常にコンパクトになった（図 3）。しかしアルミニウムガイド板を使用しないために、本紙が変形するという問題が発生した。具体的には排出された本紙と受像シートの対が受像シートを内

側にしてカールしてしまい、排出台の上で転がってしまう。この丸まった本紙から受像シートを引き剥がすのは作業として非常に困難である。

そこで、丸まりを防止する方法を考え、本紙と受像シートによる収縮量の差によるバイメタル効果と、熱ローラに巻きつかせる構造によるアイロン効果である。従来のように受像シートを本紙の上に重ねて挿入する場合には、挿入進行方向に対しての受像シートの熱収縮が本紙の熱収縮より大きいために、バイメタル効果によるカールは上が内側となり、アイロン効果の方向と同じなので相乗効果によりカールがひどくなる。ところが受像シートを本紙の下側になるように挿入すれば、バイメタル効果のカールは下向き、アイロン効果のカールは上向きとなるために、カールは相殺され問題なくなった。

本紙転写のシーケンスは、以下である（以下、本システムで用いる本紙転写方法という）。この方法に用いる図3に示す熱転写装置41は、記録装置と違い手作業の装置である。

1) まず、本紙42の種類に応じて、ヒートローラ43温度（100～110℃）と転写時搬送速度をダイヤル（不図示）で設定する。

2) 次に挿入台の上に受像シート20を画像を上にして置き、画像上のほこりを除電ブラシ（不図示）で除去する。その上にほこりを除去した本紙42を重ねる。その際、下に置く受像フィルム20より上に置く本紙42のサイズの方が大きいので、受像シート20の位置が見えなくなって位置あわせがやりにくい。この作業性を改善するために挿入台44上に受像シート・本紙それぞれの載置位置を示すマーク45をつけてある。本紙の方が大きい理由は、受像シート20が本紙42からずれてはみ出して熱ローラ43を受像シート20の受像層で汚してしまうことを防止するためである。

3) 受像シート・本紙を重ねたまま挿入口に押し込むと、挿入ローラ46が回転して両者を熱ローラ43に向かって送り出す。

4) 本紙先端が熱ローラ43の位置まで来たところで、熱ローラがニップされ転写を開始する。熱ローラは耐熱のシリコンゴムローラである。ここで圧力と熱が同時にかかることによって、受像シートと本紙は接着される。熱ローラ下流には耐熱シートでできたガイド47が設置されていて、受像シート・本紙対は上

側ヒートローラとガイド 47 の間を、熱をかけたまま上方に搬送され、剥離爪 48 の位置でヒートローラから引き剥がされてガイド板 49 に沿って排出口 50 まで導かれる。

5) 排出口 50 から出てきた受像シート・本紙対は接着されたまま、挿入台の上に排出される。後は手作業で本紙 42 から受像シート 20 を引き剥がす。

システム化技術の特徴 2 はシステムの構成である。

以上の装置を、製版システム上に接続することによって、カラープルーフとしての機能を発揮できることになる。システムとしては、ある製版データから出力される印刷物と限りなく近い画質のプリント物が、プルーフから出力される必要がある。そこで、色や網点を印刷物と近づけるためのソフトウェアが必要である。具体的接続例を紹介する。

富士写真フイルム社製 CelebraTMという製版システムからの印刷物のプルーフをとる場合、システム接続としては以下になる。Celebra に CTP (Computer To Plate) システムを接続する。これで出力した印刷版を印刷機にかけることによって最終印刷物が得られる。Celebra にカラープルーフとして上記記録装置である富士写真フイルム社製 Luxel FINALPROOF 5600 (以下、FINALPROOF と記す) を接続するが、その間に色や網点を印刷物に近づけるためのプルーフドライブソフトウェアとして富士写真フイルム社製 PD システムTMを接続する。

Celebra でラスタデータに変換されたコントーン (連続調) データは、網点用の 2 値データに変換されて CTP システムに出力され、最終的に印刷される。一方同じコントーンデータは PD システムにも出力される。PD システムは受け取ったデータを 4 次元 (黒、シアン、マゼンタ、イエロー) のテーブルによって前記印刷物に色が一致するように変換する。そして最後に前記印刷物の網点と一致するように網点用の 2 値データに変換し、FINALPROOF に出力する (図 4)。

前記 4 次元テーブルは予め実験的に作成しておき、システム内に保存してある。作成のための実験とは次のようなものである。重要色データを、CTP システム経由で印刷した画像と、PD システム経由で FINALPROOF に出力した画像を用意し、その測色値を比較してその差が最小になるようにテーブルを作成する。

以上のように、本発明は解像力の高い材料の能力を十分に発揮できるようなシ

ステム構成を実現できた。

次に本発明のシステムに用いる材料である熱転写シートについて説明する。

熱転写シートの画像形成層表面の表面粗さ R_z とその裏面層表面の表面粗さ R_z の差の絶対値が 3.0 以下であり、受像シートの受像層表面の表面粗さ R_z とその裏面層表面の表面粗さ R_z の差の絶対値が 3.0 以下であることが好ましい。このような構成により、上記のクリーニング手段と相俟って画像欠陥を防止でき、搬送ジャムをなくし、更にドットゲイン安定性を向上させることができる。

本明細書で、表面粗さ R_z というのは、JIS の R_z (最大高さ) に相当する十点平均面粗さのことをいい、粗さの曲面から基準面積分だけ抜き取った部分の平均面を基準面として、最高から 5 番目までの山の標高の平均値と最深から 5 番目までの谷底の深さの平均値との距離を入力換算したものである。測定には東京精密(株)製の触針式の 3 次元粗さ計 (サ-71A 570A-3DF) を用いる。測定方向は縦方向とし、カットオフ値は 0.08mm、測定面積は 0.6mm×0.4mm、送りピッチは 0.005mm、測定スピードは 0.12mm/s である。

上記の熱転写シートの画像形成層表面の表面粗さ R_z とその裏面層表面の表面粗さ R_z の差の絶対値は 1.0 以下であり、また受像シートの受像層表面の表面粗さ R_z とその裏面層表面の表面粗さ R_z の差の絶対値が 1.0 以下であることが上記の効果をさらに向上させる観点から好ましい。

更に、別の態様としては、熱転写シートの画像形成層表面とその裏面層表面の表面粗さ及び又は受像シートの表裏面の表面粗さ R_z が 2~30 μm であることが好ましい。このような構成によって、上記のクリーニング手段と相俟って画像欠陥を防止でき、搬送ジャムをなくし、更にドットゲイン安定性を向上させる。

また熱転写シートの画像形成層の光沢度は 80~99 であることも好ましい。

光沢度は、画像形成層表面の平滑性に大きく依存し、画像形成層層厚の均一性を左右し得る。光沢度が高い方が画像形成層として均一で高精細画像への用途により適しているが、平滑性が高いと搬送時の抵抗はより大きくなり、両者がトレード・オフの関係である。光沢度が 80~99 の範囲であると、両者の両立が可能でバランスが取れる。

次に、レーザーを用いた薄膜熱転写による多色画像形成の機構の概略を図 1 を

用いて説明する。

熱転写シート 10 のブラック (K)、シアン (C)、マゼンタ (M) またはイエロー (Y) の顔料を含む画像形成層 16 の表面に、受像シート 20 を積層した画像形成用積層体 30 を用意する。熱転写シート 10 は、支持体 12 と、その上に、光熱変換層 14、及び更にその上に、画像形成層 16 を有し、受像シート 20 は、支持体 22 と、その上に、受像層 24 を有し、熱転写シート 10 の画像形成層 16 の表面には、受像層 24 が接触するように積層される (図 1 (a))。その積層体 30 の熱転写シート 10 の支持体 12 側から、レーザー光を画像様に時系列的に照射すると、熱転写シート 10 の光熱変換層 14 のレーザー光被照射領域が発熱し、画像形成層 16 との密着力が低下する (図 1 (b))。その後、受像シート 20 と熱転写シート 10 とを剥離すると、画像形成層 16 のレーザー光被照射領域 16' が、受像シート 20 の受像層 24 上に転写される (図 1 (c))。

多色画像形成においては、光照射に用いられるレーザー光は、マルチビーム光であることが好ましく、特にマルチビーム 2 次元配列であることが好ましい。マルチビーム 2 次元配列とは、レーザー照射によって記録する際に、複数のレーザービームを使用し、これらのレーザービームのスポット配列が、主走査方向に沿って複数列、副走査方向に沿って複数行からなる 2 次元平面配列をしていることをいう。

マルチビーム 2 次元配列であるレーザー光を使用することにより、レーザー記録に要する時間を短縮することができる。

使用されるレーザー光は、マルチビームであれば、特に制限なく使用することができ、アルゴンイオンレーザー光、ヘリウムネオンレーザー光、ヘリウムカドミウムレーザー光等のガスレーザー光、YAGレーザー光等の固体レーザー光、半導体レーザー光、色素レーザー光、エキシマレーザー光等の直接的なレーザー光が利用される。あるいは、これらのレーザー光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光等も用いることができる。多色画像形成方法においては、出力パワーや変調のし易さ等を考慮すると、半導体レーザー光を用いることが好ましい。多色画像形成方法では、レーザー光は、光熱変換層上でのビーム径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$

(特に $6 \sim 30 \mu\text{m}$) の範囲となるような条件で照射することが好ましく、また走査速度は 1 m/秒 以上、好ましくは 3 m/秒 以上、更に好ましくは 5 m/秒 以上、特に好ましくは 8 m/秒 以上とすることが望ましい。また、レーザー光の光源波長は $750 \sim 850 \text{ nm}$ であることが好ましい。更にまた、レーザー光を照射して画像記録を行う際の光熱変換層に与えられるエネルギーは 300 mJ/m^2 以下であることが好ましく、 $200 \sim 250 \text{ mJ/m}^2$ であることが特に好ましい。

また、多色画像形成は、ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚より大きく、かつ、 $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ であることが好ましい。このようにすることにより、ブラックの熱転写シートをレーザー照射した際に、転写ムラによる濃度の低下を抑えることができる。

前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚を $0.5 \mu\text{m}$ 以上にすることで、高エネルギーで記録した際に、転写ムラがなく画像濃度が維持され、印刷のブルーフとして必要な画像濃度を達成することができる。この傾向は、高温条件下でより顕著となるため、環境による濃度変化を抑えることができる。一方、前記層厚を $0.7 \mu\text{m}$ 以下にすることで、レーザー記録時に転写感度が維持でき、小点の付きや、細線も改良される。この傾向は、低温条件下でより顕著である。また、解像力も良化できる。前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚は、より好ましくは $0.55 \sim 0.65 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.60 \mu\text{m}$ である。

更に、前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ であり、前記イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。

前記イエロー、マゼンタ、及びシアンの各熱転写シートにおける画像形成層の層厚を $0.2 \mu\text{m}$ 以上にするこで、レーザー記録時に転写ムラがなく濃度維持が図られ、一方、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下にすることで、転写感度や解像力が改良できる。より好ましくは、 $0.3 \sim 0.45 \mu\text{m}$ である。

前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層は、カーボンブラックを含有

することが好ましく、該カーボンブラックは、着色力の異なる少なくとも2種類のカーボンブラックからなることが、P/B（ピグメント/バインダー）比を一定の範囲にしつつ、反射濃度を調節することができるため好ましい。

カーボンブラックの着色力は、種々の方法によって表されるが、例えば、特開平10-140033号公報に記載のPVC黒度等が挙げられる。PVC黒度とは、カーボンブラックをPVC樹脂に添加、2本ロールにより分散、シート化し、三菱化学（株）カーボンブラック「#40」、「#45」の黒度を各々1点、10点と基準値を定め、試料の黒度を視感判定により評価したものである。PVC黒度の異なる2種以上のカーボンブラックを、目的に応じて適宜選択して使用することができる。

以下に、具体的なサンプル作製方法を述べる。

＜サンプル作製方法＞

250ccバンバリーミキサーにてLDPE（低密度ポリエチレン）樹脂に試料カーボンブラックを40質量%配合し、115℃、4分混練りする。

配合条件	LDPE樹脂	101.89g
	ステアリン酸カルシウム	1.39g
	イルガノックス1010	0.87g
	試料カーボンブラック	69.43g

次に、120℃で、2本ロールミルにてカーボンブラック濃度が1質量%になるように希釈する。

希釈コンパウンド作製条件

LDPE樹脂	58.3g
ステアリン酸カルシウム	0.2g
カーボンブラック40質量%配合樹脂	1.5g

スリット幅0.3mmでシート化し、このシートをチップに切断、240℃のホットプレート上で $65 \pm 3 \mu\text{m}$ のフィルムに成形する。

多色画像を形成する方法としては、前述したように前記熱転写シートを用いて、同一の受像シート上に多数の画像層（画像が形成された画像形成層）を繰返し重ね合せて多色画像を形成してもよく、複数の受像シートの受像層上に一旦画像

を形成した後、印刷本紙等へ再転写することにより、多色画像を形成してもよい。

後者については、例えば、相互に異なる色相を有する色材を含む画像形成層を有する熱転写シートを用意し、これと、受像シートとを組み合わせた画像形成用積層体を独立に四種（四色、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック）製造する。各々の積層体に、例えば、色分解フィルタを介して、画像に基づくデジタル信号に従うレーザー光照射を行い、それに続いて、熱転写シートと受像シートとを剥離し、各受像シートに各色の色分解画像を独立に形成する。次に、形成された各々の色分解画像を、別に用意した印刷本紙等の実際の支持体、もしくはそれに近似した支持体上に順次積層させることにより、多色の画像を形成することができる。

いずれの場合も、熱転写シートの画像形成層から受像シートの受像層への転写される画像の解像度を2000dpi以上、好ましくは2400dpi以上とすることができる。

レーザー光照射を用いる熱転写シートは、レーザービームを熱に変換しその熱エネルギーを利用して顔料を含む画像形成層を受像シートに薄膜転写方式により、受像シート上に画像を形成することが好ましいものであるが、それら熱転写シート及び受像シートからなる画像形成材料の開発に用いた技術は、適宜、溶融型転写方式、アブレーションによる転写方式、昇華型転写方式等の熱転写シート及び／又は受像シートの開発に応用し得るものであり、本発明のシステムはこれら方式に用いる画像形成材料も包含し得る。

以下に、熱転写シート及び受像シートについて詳述する。

[熱転写シート]

熱転写シートは、支持体上に、少なくとも光熱変換層及び画像形成層を有し、更に必要に応じて、その他の層を有してなる。

(支持体)

熱転写シートの支持体の材料には特に限定はなく、各種の支持体材料を目的に応じて用いることができる。支持体は剛性を有し、寸法安定性が良く、画像形成の際の熱に耐えるものが好ましい。支持体材料の好ましい例としては、ポリエチ

レンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド（芳香族または脂肪族）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン等の合成樹脂材料を挙げることができる。中でも、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度や熱に対する寸法安定性を考慮すると好ましい。尚、レーザー記録を利用したカラーブローフの作製に用いる場合には、熱転写シートの支持体はレーザー光を透過させる透明な合成樹脂材料から形成するのが好ましい。支持体の厚みは25~130 μm であることが好ましく、50~120 μm であることが特に好ましい。画像形成層側の支持体の中心線平均表面粗さ R_a （表面粗さ測定機（Surfcom, 東京精機（株）製）等を用いてJIS B 0601に基づき測定）は0.1 μm 未満であることが好ましい。支持体の長手方向のヤング率は200~1200 Kg/mm^2 （ $\cong 2\sim 12\text{GPa}$ ）が好ましく、幅方向のヤング率は250~1600 Kg/mm^2 （ $\cong 2.5\sim 16\text{GPa}$ ）であることが好ましい。支持体の長手方向のF-5値は、好ましくは5~50 Kg/mm^2 （ $\cong 49\sim 490\text{MPa}$ ）、支持体幅方向のF-5値は、好ましくは3~30 Kg/mm^2 （ $\cong 29.4\sim 294\text{MPa}$ ）であり、支持体長手方向のF-5値が支持体幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りではない。また、支持体の長手方向および幅方向の100℃30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5~100 Kg/mm^2 （ $\cong 49\sim 980\text{MPa}$ ）、弾性率は100~2000 Kg/mm^2 （ $\cong 0.98\sim 19.6\text{GPa}$ ）が好ましい。

熱転写シートの支持体には、その上に設けられる光熱変換層との密着性を向上させるために、表面活性化処理及び／又は一層又は二層以上の下塗層の付設を行ってもよい。表面活性化処理の例としては、グロー放電処理、コロナ放電処理等を挙げることができる。下塗層の材料としては、支持体と光熱変換層の両表面に高い接着性を示し、かつ熱伝導性が小さく、また耐熱性に優れたものであること

が好ましい。そのような下塗層の材料の例としては、スチレン、スチレンーブタジエン共重合体、ゼラチン等を挙げることができる。下塗層全体の厚さは通常 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ である。また、熱転写シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面には、必要に応じて、反射防止層や帯電防止層等の各種の機能層の付設、あるいは表面処理を行うこともできる。

(バック層)

本発明の熱転写シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面には、バック層を設けることが好ましい。バック層は支持体に隣接する第1のバック層とこの第1のバック層の支持体とは反対側に設けられた第2のバック層との2層で構成されることが好ましい。本発明では、第1のバック層に含まれる帯電防止剤の質量Aと第2のバック層に含まれる帯電防止剤の質量Bとの比 B/A は 0.3 未満であることが好ましい。 B/A が 0.3 以上であると滑り性及びバック層の粉落ちが悪化する傾向がある。

第1のバック層の層厚Cは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。また、第2のバック層の層厚Dは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。これら第1及び第2のバック層の層厚の比 $C:D$ は $1:2 \sim 5:1$ であることが好ましい。

第1及び第2のバック層に使用される帯電防止剤としては、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル等の非イオン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、アルキルホスフェート等のアニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、導電性樹脂等の化合物が使用できる。

また、導電性微粒子を帯電防止剤として用いることもできる。このような導電性微粒子としては、例えば、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 MgO 、 BaO 、 CoO 、 CuO 、 Cu_2O 、 CaO 、 SrO 、 BaO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 MnO_3 、 MoO_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Ag_2O 、 Y_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Ti_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{NaCaP}_2\text{O}_{18}$ 、 MgB_2O_5 等の酸化物； CuS 、 ZnS 等の硫化物； SiC 、 TiC 、 ZrC 、 VC 、 NbC 、 MoC 、 WC 等の炭化物； Si_3N_4 、 TiN 、 ZrN 、 VN 、 Nb

N、Cr₂N等の窒化物；TiB₂、ZrB₂、NbB₂、TaB₂、CrB、MoB、WB、LaB₅等の硼化物；TiSi₂、ZrSi₂、NbSi₂、TaSi₂、CrSi₂、MoSi₂、WSi₂等の珪化物；BaCO₃、CaCO₃、SrCO₃、BaSO₄、CaSO₄等の金属塩；SiN₄-SiC、9Al₂O₃-2B₂O₃等の複合体が挙げられ、これら1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。これらのうち、SnO₂、ZnO、Al₂O₃、TiO₂、In₂O₃、MgO、BaO及びMoO₃が好ましく、SnO₂、ZnO、In₂O₃及びTiO₂がさらに好ましく、SnO₂が特に好ましい。

なお、本発明の熱転写材料をレーザー熱転写記録方式に用いる場合、バック層に用いる帯電防止剤はレーザー光を透過できるように実質的に透明であることが好ましい。

導電性金属酸化物を帯電防止剤として使用する場合には、その粒子径は光散乱をできるだけ小さくするために小さい程好ましいが、粒子とバインダーの屈折率の比をパラメータとして使用して決定されるべきものであり、ミー(Mie)の理論を用いて求めることができる。一般に平均粒子径が0.001~0.5μmの範囲であり、0.003~0.2μmの範囲が好ましい。ここでいう、平均粒子径とは、導電性金属酸化物の一次粒子径だけでなく高次構造の粒子径も含んだ値である。

第1及び第2のバック層には帯電防止剤の他に、界面活性剤、滑り剤及びマト剤等の各種添加剤やバインダーを添加することができる。第1のバック層に含まれる帯電防止剤の量はバインダー100質量部に対して10~1000質量部が好ましく、200~800質量部がさらに好ましい。また、第2のバック層に含まれる帯電防止剤の量はバインダー100質量部に対して0~300質量部が好ましく、0~100質量部がさらに好ましい。

第1及び第2のバック層の形成に使用されるバインダーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル酸系モノマーの単独重合体及び共重合体、ニトロセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、塩化ビニル系共重合体、塩化

ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールのようなビニル系ポリマー及びビニル化合物の共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドのような縮合系ポリマー、ブタジエン-スチレン共重合体のようなゴム系熱可塑性ポリマー、エポキシ化合物のような光重合性若しくは熱重合性化合物を重合、架橋させたポリマー、メラミン化合物等を挙げることができる。

(光熱変換層)

光熱変換層は、光熱変換物質、バインダー、及び必要に応じてマッド剤を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

本発明の第1の態様では、バインダーとしてポリアミドイミドが用いられる。溶媒に溶解し、かつバインダーとして機能するものであれば、ポリアミドイミドの種類に制御はないが、支持体上に層を形成し得る強度を少なくとも有し、高い熱伝導率を有する樹脂が好ましい。更に、画像記録の際に、光熱変換物質から生じる熱によっても分解しない、耐熱性を有するポリアミドイミドであると、高エネルギーの光照射を行っても、光照射後の光熱変換層の表面の平滑性を維持できるので好ましい。

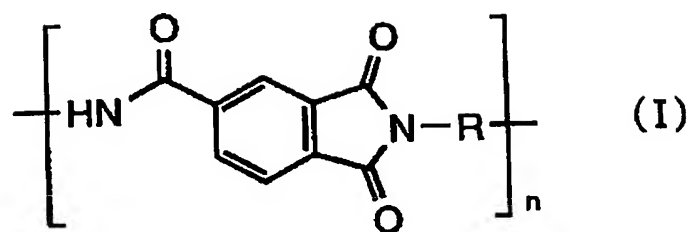
また、バインダーとしてのポリアミドイミドは、熱分解温度（TGA法（熱質量分析法）で10℃/分の昇温速度で、空気気流中で5%質量減少する温度）が400℃以上のポリアミドイミドが好ましく、前記熱分解温度が500℃以上のものがより好ましい。

また、ポリアミドイミドは、200～400℃のガラス転移温度を有するのが好ましく、より好ましくは260～400℃、さらに好ましくは250～350℃のガラス転移温度を有することである。ガラス転移温度が200℃より低いと、形成される画像にカブリが発生する場合があります、400℃より高いと、樹脂の溶解性が低下し、生産効率が低下する場合がある。

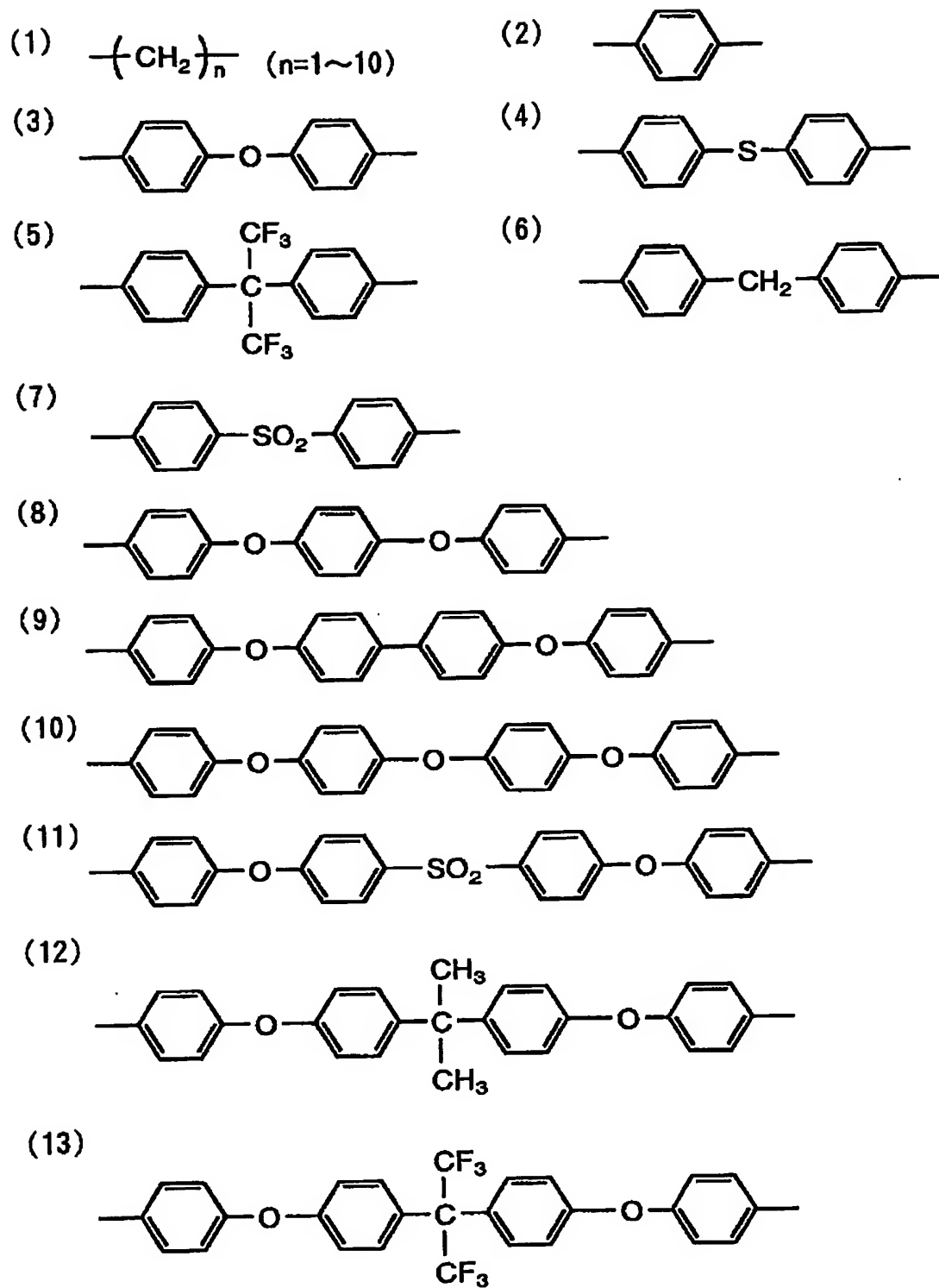
なお、光熱変換層のバインダーの耐熱性（例えば、熱変形温度や熱分解温度）は、光熱変換層上に設けられる他の層に使用される材料と比較して、より高いのが好ましい。

好ましく用いられるポリアミドイミドは、下記一般式（I）で表されるポリア

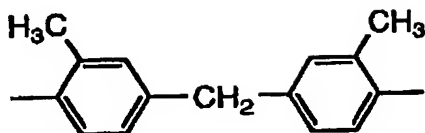
ミドイミドである。



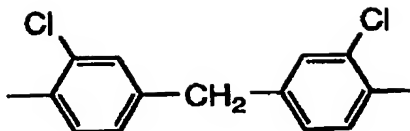
上記一般式 (I) 中、R は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基の好ましい具体例を下記する。



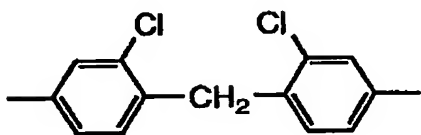
(14)



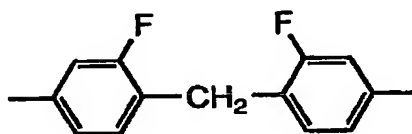
(15)



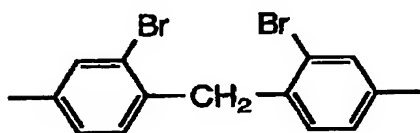
(16)



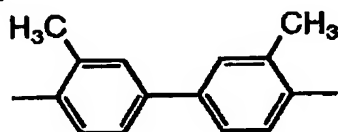
(17)



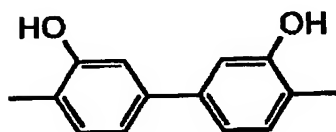
(18)



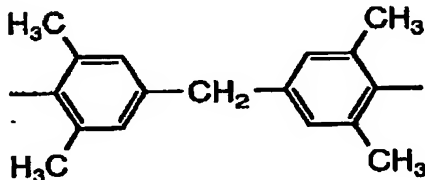
(19)



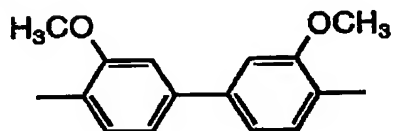
(20)



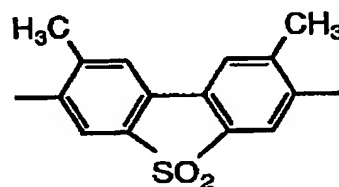
(21)



(22)



(23)



なかでも、(6)、(7)、(11)、(14)の連結基が好ましい。

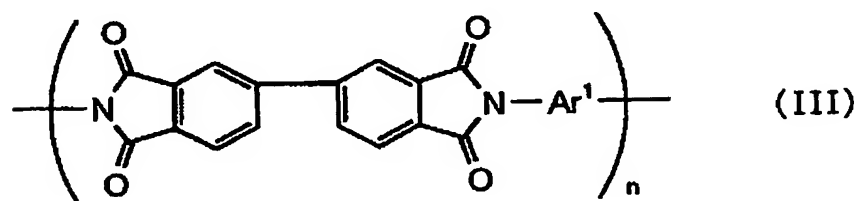
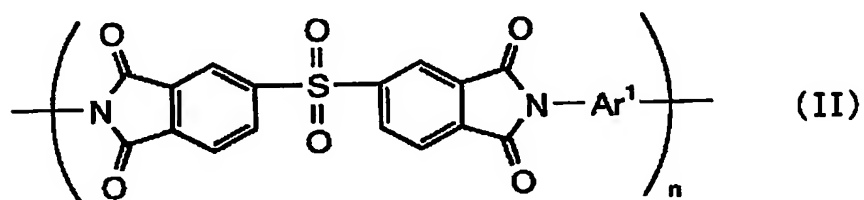
また、これらの二価の連結基は、単独であってもよいし複数個が結合したものであってもよい。

一般式(I)で表されるポリアミドイミドの数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されポリスチレン換算値として、3000~50000が好ましく、10000~25000がより好ましい。

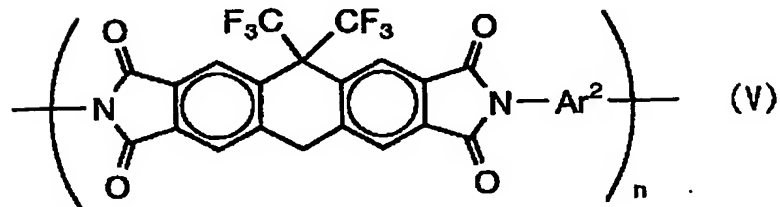
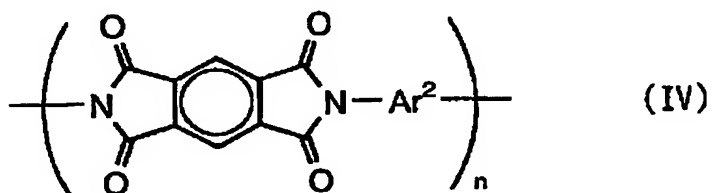
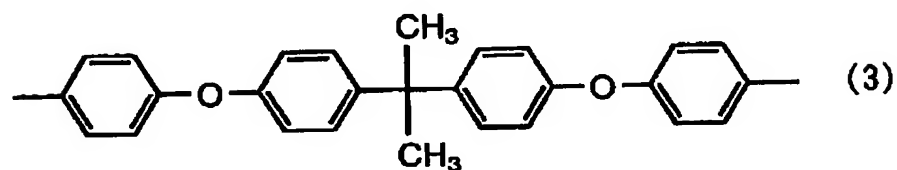
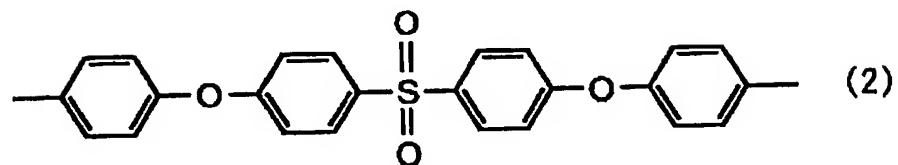
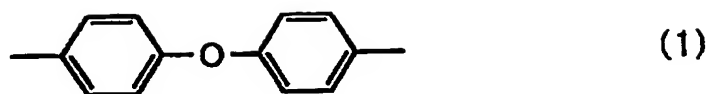
一般式(I)で表されるポリアミドイミドと共に、上記の好ましい物性を有するバインダーを併用することができる。併用できるバインダーとして、具体的には、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール等のビニル系

樹脂、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、尿素／メラミン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリイミド樹脂が好ましい。

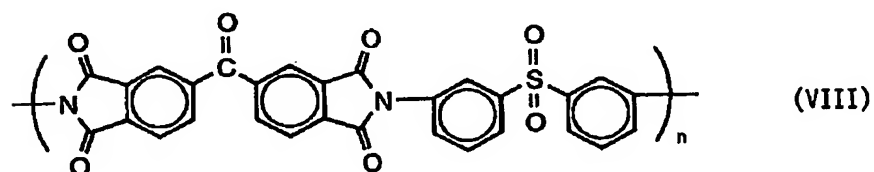
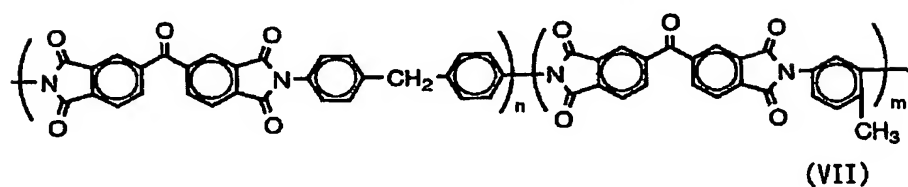
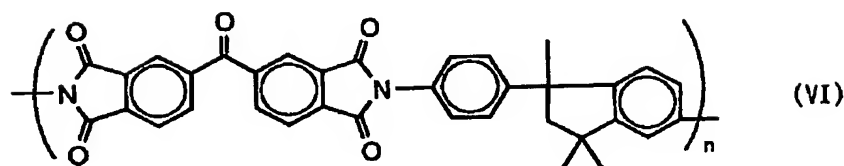
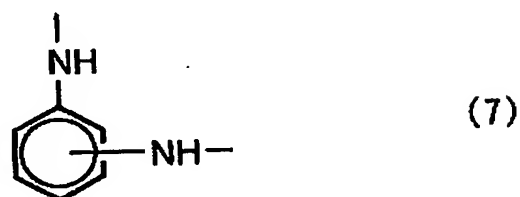
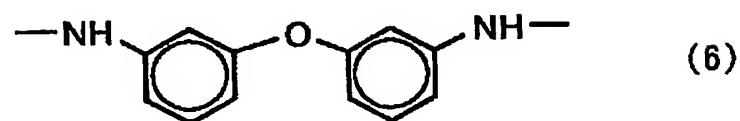
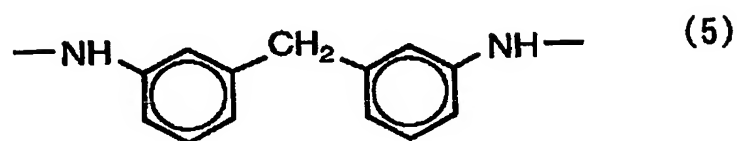
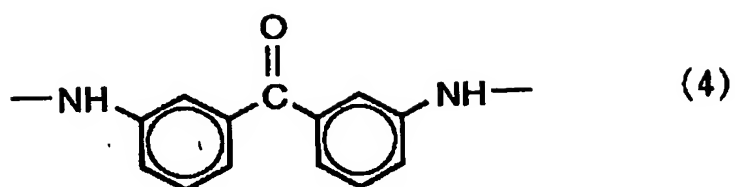
特に、下記一般式 (II) ～ (VIII) で表されるポリイミド樹脂は、有機溶媒に可溶であり、これらのポリイミド樹脂を併用すると、熱転写シートの生産性が向上するので好ましい。また、光熱変換層用塗布液の粘度安定性、長期保存性、耐湿性が向上する点でも好ましい。



前記一般式 (I) 及び (II) 中、 Ar^1 は、下記構造式 (1) ～ (3) で表される芳香族基を示し、 n は、10～100の整数を示す。



前記一般式 (IV) 及び (V) 中、 Ar^2 は、下記構造式 (4) ~ (7) で表される芳香族基を示し、 n は、10 ~ 100 の整数を示す。



前記一般式 (VI) ~ (VIII) 中、 n 及び m は 10 ~ 100 の整数を示す。式 (VII) において、 $n : m$ の比は 6 : 4 ~ 9 : 1 である。

本発明において、一般式 (I) で表されるポリアミドイミドが光熱変換層の全

バインダーに占める割合は、50～100質量%が好ましく、75～100質量%がより好ましい。

なお、樹脂が有機溶媒に可溶であるか否かを判断する目安としては、25℃において、樹脂がN-メチルピロリドン100質量部に対して、10質量部以上溶解することを基準とし、10質量部以上溶解する場合は、光熱変換層用のバインダーとして好ましく用いられる。より好ましくは、N-メチルピロリドン100質量部に対して、100質量部以上溶解する樹脂である。

本発明の第2の態様において、光熱変換層に含有されるバインダーとしては、支持体上に層を形成し得る強度を少なくとも有し、高い熱伝導率を有する樹脂が好ましい。更に、画像記録の際に、光熱変換物質から生じる熱によっても分解しない、耐熱性を有する樹脂であると、高エネルギーの光照射を行っても、光照射後の光熱変換層の表面の平滑性を維持できるので好ましい。具体的には、熱分解温度（TGA法（熱質量分析法）で10℃/分の昇温速度で、空気気流中で5%質量減少する温度）が400℃以上の樹脂が好ましく、前記熱分解温度が500℃以上の樹脂がより好ましい。また、バインダーは、200～400℃のガラス転移温度を有するのが好ましく、250～350℃のガラス転移温度を有するのがより好ましい。ガラス転移温度が200℃より低いと、形成される画像にカブリが発生する場合があります、400℃より高いと、樹脂の溶解性が低下し、生産効率が低下する場合があります。

尚、光熱変換層のバインダーの耐熱性（例えば、熱変形温度や熱分解温度）は、光熱変換層上に設けられる他の層に使用される材料と比較して、より高いのが好ましい。

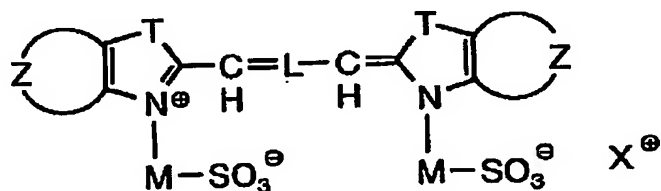
具体的には、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール等のビニル系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、尿素/メラミン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリイミド樹脂などのイミド結合を含有する樹脂が好ましい。

上記光熱変換物質は、照射される光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有する物質である。一般的には、レーザー光を吸収することのできる色素（顔料を含む。以下、同様である。）である。赤外線レーザーにより画像記録を行う場合は、光熱変換物質としては、赤外線吸収色素を用いるのが好ましい。前記色素の例としては、カーボンブラック等の黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン等の可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスク等の高密度レーザー記録のレーザー吸収材料として使用される有機染料（インドレニン染料等のシアニン染料、アントラキノン系染料、アズレン系色素、フタロシアニン系染料）、及びジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物色素を挙げることができる。中でも、シアニン系色素は、赤外線領域の光に対して、高い吸光係数を示すので、光熱変換物質として使用すると、光熱変換層を薄層化することができ、その結果、熱転写シートの記録感度をより向上させることができるので好ましい。

光熱変換物質としては、色素以外にも、黒化銀等の粒子状の金属材料等、無機材料を用いることもできる。

光熱変換物質として、優れた耐熱性を有し、レーザー記録時における色素の画像形成層への移行がなく、良好な色相の画像が得られる光熱変換層が形成され、該光熱変換層形成用の塗布液は経時しても分解することがなく吸光度が低下しないことなどから、下記一般式（I'）で表される化合物が極めて好ましい。

一般式(I')



上記式中、Zによって完成される環の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、キノリン環、ピラジン環、キノキサリン環等を挙げることができる。また、Z上には、更に他の置換基 R^{θ} を結合させてもよい。このような置換基 R^{θ} としては、例えば、アルキル基、アリール基、複素環残基、ハロゲン原子

、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボン酸基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、シアノ基、ニトロ基等の種々の置換基を挙げることができる。そして、Z上に結合される上記置換基の数(p)は、通常、0又は1～4程度が好ましい。尚、pが2以上であるとき、複数のR⁶は互いに同じものであっても異なるものであってもよい。

R⁶で表される置換基の中でも、ハロゲン原子(例えば、F、Cl等)、シアノ基、置換若しくは非置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエトキシ基等)、炭素原子数6～20の置換若しくは非置換のフェノキシ基(例えば、フェノキシ基、3,5-ジクロロフェノキシ基、2,4-ジ-*tert*-ベンチルフェノキシ基等)、置換若しくは非置換の炭素原子数1～20のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソブチル基、*tert*-ベンチル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基等)、炭素原子数6～20の置換若しくは非置換のフェニル基(例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基等)等が好ましい。

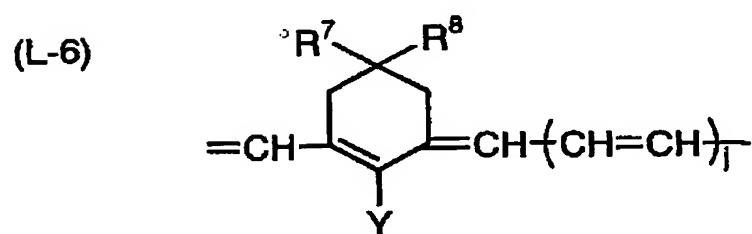
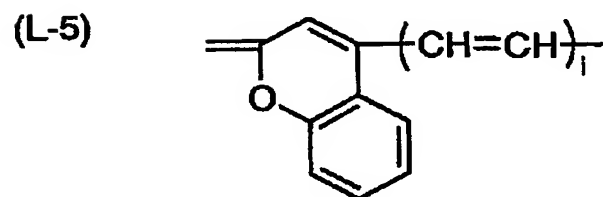
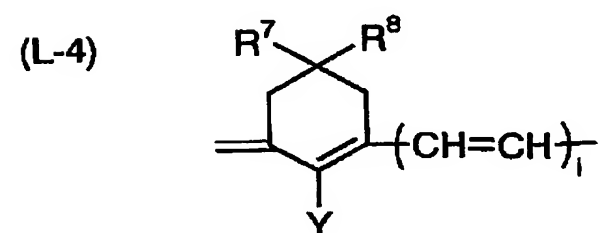
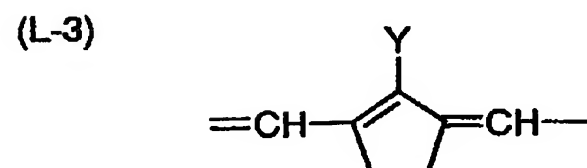
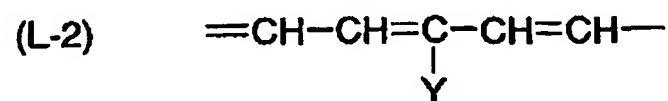
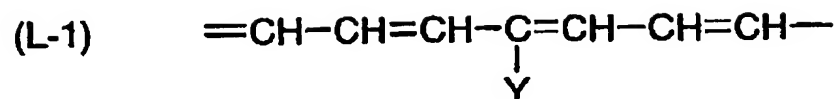
前記一般式(I')において、Tは、-O-、-S-、-Se-、-N(R¹)-、-C(R²)(R³)-、又は-C(R⁴)=C(R⁵)-を表す。この場合、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵で表される基としては、置換若しくは非置換の、アルキル基、アリール基及びアルケニル基が好ましく、特にアルキル基が好ましい。R¹～R⁵で表される基の炭素原子数は1～30が好ましく、特に1～20が好ましい。

また、これらR¹～R⁵で表される基が更に置換基を有する場合には、置換基としては、スルホン酸基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アル

キルスルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノ基、アルキルカルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキル基、アリール基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基等が好ましい。

これらの置換基の中でも、ハロゲン原子（例えば、F、Cl等）、シアノ基、置換若しくは非置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエトキシ基等）、炭素原子数6～20の置換若しくは非置換のフェノキシ基（例えば、フェノキシ基、3，5-ジクロロフェノキシ基、2，4-ジ-*tert*-ベンチルフェノキシ基等）、置換若しくは非置換の炭素原子数1～20のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソブチル基、*tert*-ベンチル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基等）又は炭素原子数6～20の置換若しくは非置換のフェニル基（例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3，5-ジクロロフェニル基等）が特に好ましい。R¹～R⁵としては、炭素原子数1～8の非置換アルキル基が最も好ましく、Tとしては、-CH₂-、-S-、-C(CH₃)₂-が好ましく、-C(CH₃)₂-が特に好ましい。

一般式(I')中のLは、5個若しくは7個のメチン基が共役二重結合によって連結されて生じる3個の連結基を表し、置換されていてもよい。即ち、Lは、メチン基が共役二重結合で連結されて生じるペンタメチン基、或いはヘプタメチン基等を表すが、具体的には下記(L-1)～(L-6)で表される基が好ましい。



上記具体例の中でも、(L-2)、(L-3)、(L-4)、(L-5)及び(L-6)として例示されるトリカルボシアニンを形成する連結基が特に好ましい。上記式(L-1)～(L-6)において、Yは、水素原子又は1価の基を表す。Yで表される1価の基としては、低級アルキル基(メチル基等)、低級アルコキシ基(メトキシ基等)、置換アミノ基(ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、モルホリノ基、イミダゾリジン基、エトキシカルボニルピペラジン基等)、アルキルカルボニルオキシ基(アセトキシ基等)、

アルキルチオ基（メチルチオ基等）、ジアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（Br、Cl、F等）等が好ましい。

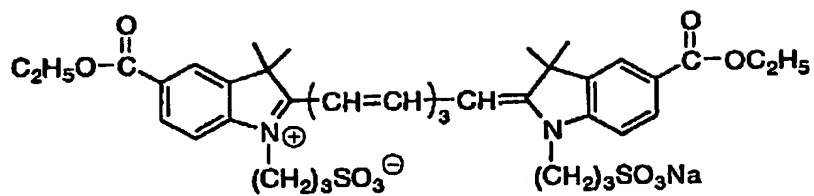
Yで表される基のうち特に好ましいものは水素原子であり、 R_7 及び R_8 のうち特に好ましいものは、それぞれ水素原子又は低級アルキル基（メチル基等）である。また、前記（L-4）～（L-6）において、iは1又は2であり、jは0又は1である。

一般式（I'）中、Mは、2価の連結基を表し、好ましくは置換若しくは非置換の炭素原子数1～20のアルキレン基を表す。例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が挙げられる。

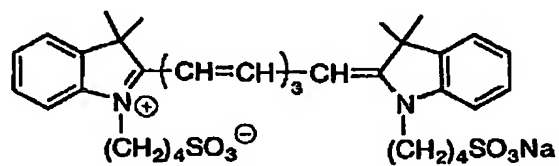
一般式（I'）の中で、 X^+ で表される陽イオンとしては、例えば、金属イオン（ Na^+ 、 K^+ ）、アンモニウムイオン（例えば、 N^+H_4 、 $HN^+(C_2H_5)_3$ 、 $N^+(C_2H_5)_4$ で表されるイオン等）、ピリジニウムイオン等が挙げられる。

一般式（I'）で表される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

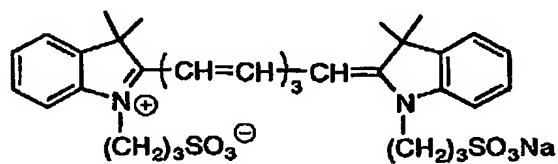
(I'-1)



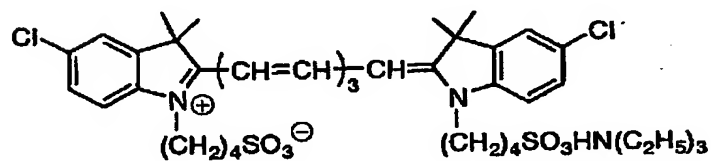
(I'-2)



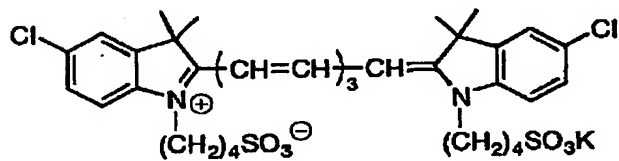
(I'-3)



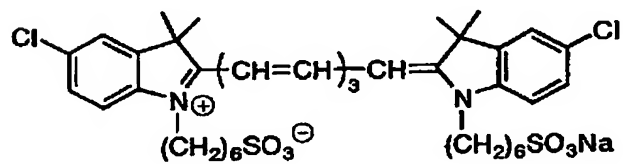
(I'-4)



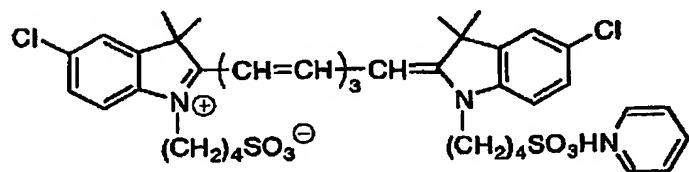
(I'-5)



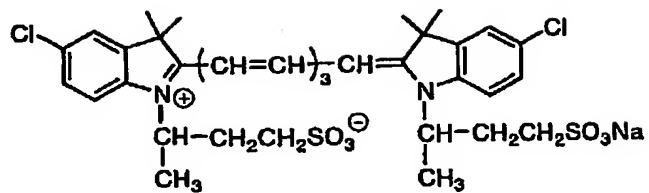
(I'-6)



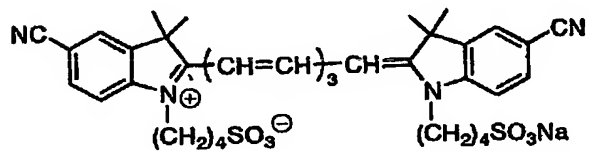
(I'-7)



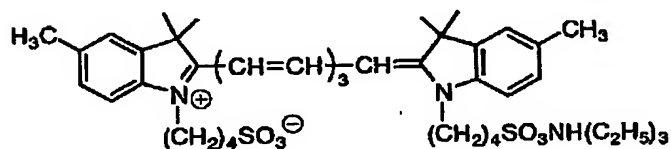
(I'-8)



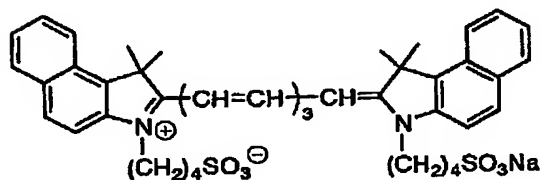
(I'-9)



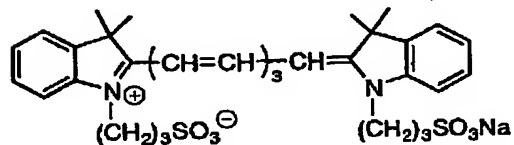
(I'-10)



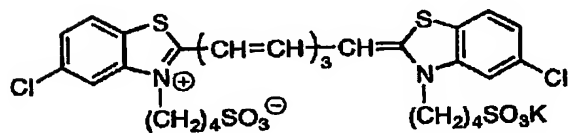
(I'-11)



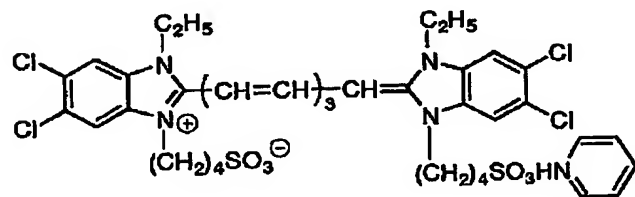
(I'-12)



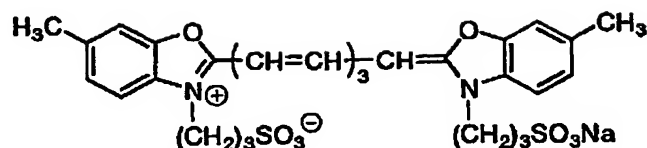
(I'-13)



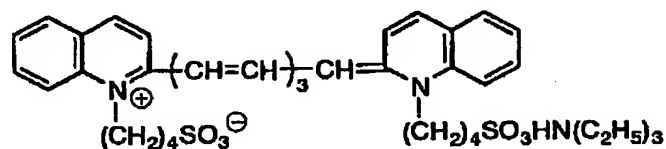
(I'-14)



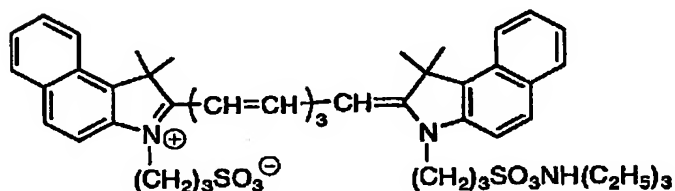
(I'-15)



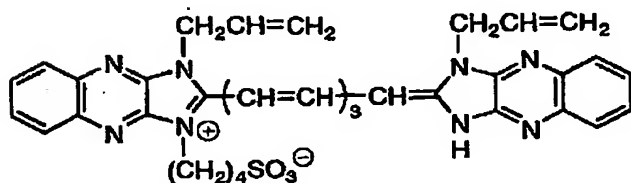
(I'-16)



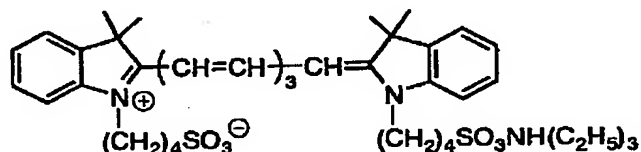
(I'-17)



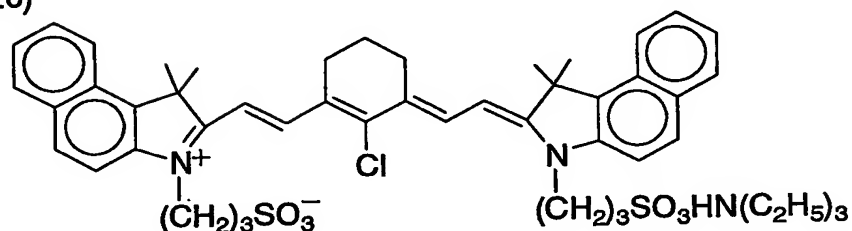
(I'-18)



(I'-19)



(I-20)



上記一般式 (I') で表される化合物は、通常、カルボシアニン色素を合成する場合と同様にして、容易に合成することができる。即ち、ヘテロ環エナミンを、 $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ 等のアセタール類あるいは $\text{PhN}-\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})-\text{NHPh}$ で表される化合物等と反応させることによって容易に合成することができる。ここで Ph はフェニル基を表す。ま

た、これらの化合物の合成方法については、具体的には、特開平 5 - 1 1 6 4 5 0 号公報の記載等も参照することができる。

光熱変換物質の分解温度が高く分解されにくければ、その分解物の着色によるカブリの故障を防止できるという観点から、光熱変換物質の分解温度は、200℃以上であることが好ましく、250℃以上であることがより好ましい。該分解温度が200℃より低いと光熱変換物質の分解により、その分解物の着色がカブリとなり、画質を低下させることがある。

本発明においては、上記一般式 (I') で表される化合物が光熱変換物質の主成分として含有されることが好ましいが、一般式 (I') で表される化合物を用いる効果を損ねない範囲で、更に従来公知の光熱変換物質を含有してもよい。従来公知の光熱変換物質とは、一般的にはレーザ光を吸収することのできる色素（顔料等）であり、このような色素（顔料等）の例としては、カーボンブラックのような黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニンのような可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスク等の高密度レーザ記録のレーザ吸収材料として使用される有機染料（本発明に係るインドレニン染料以外のシアニン染料、アントラキノ系染料、アズレン系色素、フタロシアニン系染料）、及びジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物色素が挙げられる。

光熱変換層に含有されるマット剤としては、無機微粒子や有機微粒子を挙げることができる。この無機微粒子としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、窒化ホウ素等の金属塩、カオリン、クレイ、タルク、亜鉛華、鉛白、ジークライト、石英、ケイソウ土、パーライト、ペントナイト、雲母、合成雲母等が挙げられる。有機微粒子としては、フッ素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、スチレン-アクリル共重合体樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子等の樹脂粒子を挙げることができる。

マット剤の粒径は、通常、0.3～30μmであり、好ましくは0.5～20μmであり、添加量は0.1～100mg/m²が好ましい。

光熱変換層には、更に必要に応じて、界面活性剤、増粘剤、帯電防止剤等が添

加されてもよい。

光熱変換層は、光熱変換物質とバインダーとを溶解し、これに必要なに応じてマッティング剤及びその他の成分を添加した塗布液を調製し、これを支持体上に塗布し、乾燥することにより設けることができる。ポリイミド樹脂を溶解するための有機溶媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ジグライム、キシレン、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、ジメチルアセテート、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホオキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 γ -ブチロラクトン、エタノール、メタノール等が挙げられる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。乾燥は、通常、300℃以下の温度で行い、200℃以下の温度で行うのが好ましい。支持体として、ポリエチレンテレフタレートを使用する場合は、80～150℃の温度で乾燥するのが好ましい。

光熱変換層におけるバインダーの量が少なすぎると、光熱変換層の凝集力が低下し、形成画像が受像シートに転写される際に、光熱変換層と一緒に転写されやすくなり、画像の混色の原因となる。またバインダーの量が多すぎると、一定の光吸収率を達成するために光熱変換層の層厚が大きくなって、感度低下を招きやすい。光熱変換層における光熱変換物質とバインダーとの固形分質量比は、1:20～2:1であるのが好ましく、特に、1:10～2:1であるのがより好ましい。

また、光熱変換層を薄層化すると、前記した様に、熱転写シートを高感度化できるので好ましい。光熱変換層は、0.03～1.0 μm であるのが好ましく、0.05～0.5 μm であるのがより好ましい。また、光熱変換層は、波長808 nmの光に対して、0.80～1.26の光学濃度を有していると、画像形成層の転写感度が向上するので好ましく、前記波長の光に対して0.92～1.15の光学濃度を有しているとより好ましい。レーザーピーク波長における光学濃度が0.80未満であると、照射された光を熱に変換することが不充分となり、転写感度が低下することがある。一方、1.26を超えると、記録時に光熱変換層の機能に影響を与え、かぶりが発生することがある。本発明では、熱転写シ-

トの光熱変換層の光学濃度は、本発明の画像形成材料を記録するに際して、使用するレーザー光のピーク波長における光熱変換層の吸光度を言い、公知の分光光度計を用いて測定を行うことができる。本発明では、(株)島津製作所製UV-分光光度計UV-240を用いた。また、上記光学濃度は支持体込みのものから支持体単独の値を差し引いた値とする。

感度向上の観点から、光熱変換層の光学濃度(OD)と層厚(μm)の比(OD/層厚)が0.57以上であることが好ましく、より好ましくは1.50以上である。

既に述べたように、本発明においては、レーザー顕微鏡(VK8500、キーンエンス社製)により光熱変換層断面を観察して得た光熱変換層におけるレーザー光照射領域の変形の大きさ(変形率)を、下記数式(1)で算出される値として、150%以上、好ましくは200%以上、より好ましくは300%以上とする。

数式(1) : 変形率 = $\{ (a + b) / (b) \} \times 100$

a : 光熱変換層記録部の光記録後の増加した断面積

b : 光熱変換層記録部の光記録前の断面積

上記断面積は、熱転写シート面上のレーザー光光路に対して垂直な方向の断面における最も外側に位置する切断部の面積を指す。

また、本発明における変形率は、下記の条件下にレーザー光が照射されたときに測定された値である。

環境条件 : 10 ~ 35℃、10 ~ 80%RH

レーザー露光条件

ビーム径 : 5 ~ 50 μm

主走査速度 : 1 ~ 20 m/秒

露光面の光強度 : 1000 W/mm²以上

また、本発明は制御因子を適宜調整することにより、変形率を所望の範囲に制御し得る。なお、環境条件としては18 ~ 26℃、30 ~ 60%RHが好ましい。レーザー露光条件としては、レーザービーム径は6 ~ 30 μm が好ましく、走査速度は3 ~ 15 m/秒が好ましく、露光面の光強度は5000 W/mm²以上

が好ましい。

上記 a における増加した断面積は、光熱変換層の変形によってもたらされる。光熱変換層の変形の態様は、膨張、凝集破壊等、特に制限はないが、好ましくは、光熱変換層を凝集破壊させることにより、レーザー光光路に対して垂直な方向の断面における断面形状が半円乃至半楕円状に変形させることが挙げられる。この変形体は、レーザー光記録部に対応してカマボコ状の形状を示し、内部に空間を有する。a における増加した断面積は、この空間も包含する。レーザー照射によって光熱変換層内部を、例えばカマボコ状に変形させ、画像形成層を押し上げ、画像形成層と受像層との密着力を高め、転写しやすくなり、薄膜熱転写が効率的に行われる。

変形率は、光熱変換層の破断伸びを大きくすれば 250% より大きくても良いが、通常は 250% 程度以下に抑えることが好ましい。

上記変形率を 150% 以上に調整する手段としては、例えば光熱変換層に含有されるバインダー、可塑剤、残留溶剤等の選定及びこれらや水分の含有割合等を適宜制御する方法が例示されるが、特に限定されない。

上記可塑剤や、残留溶剤及び水分等の含有液体は光熱変換層の変形率を調整する上で重要な因子である。含有液体量は光熱変換層を形成する際に乾燥条件などを選択することにより、調整することできる。含有液体の変形率に与える影響は湿度とも関係する。含有液体量は光熱変換層中に通常、0～50質量%、好ましくは5～30質量%である。

また、光熱変換層バインダーの凝集エネルギー密度の指標となる SP 値は、耐光性や色素との相溶性の観点から、25 以上であることが好ましく、より好ましくは 27 以上であり、さらに好ましくは 29 以上である。

なお、SP 値は沖津法によって算出され、沖津法については日本接着学会誌 Vol. 29 No. 5 (1993) に詳しい。

(画像形成層)

画像形成層は、受像シートに転写されて画像を形成するための顔料を少なくとも含有し、更に、層を形成するためのバインダー、及び所望により、その他の成

分を含有する。

顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる等の特性を有しているので、用途に応じて、適宜選択すればよい。前記熱転写シートを印刷色校正用に用いる場合には、印刷インキに一般に使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックと一致するか、あるいは色調に近い有機顔料が好適に使用される。またその他にも、金属粉、蛍光顔料等も用いる場合がある。好適に使用される顔料の例としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料を挙げることができる。画像形成層に用いられる顔料を、色相別に分けて、以下に列挙するが、これらに限定されるものではない。

1) イエロー顔料

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 12 (C. I. No. 21090)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) DHG (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1212B (東洋インキ製造 (株) 製)、Irgalite Yellow (イルガライトイエロー) LCT (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) GTF 219 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 13 (C. I. No. 21100)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) GR (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1313 (東洋インキ製造 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 14 (C. I. No. 21095)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) G (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー)

一) 1401-G (東洋インキ製造 (株) 製)、Seika Fast Yellow (セイカファーストイエロー) 2270 (大日精化工業 (株) 製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) 4400 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 17 (C. I. No. 21105)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) GG02 (クラリアントジャパン (株) 製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) 8GF (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 155

例) Graphtol Yellow (グラフトールイエロー) 3GP (クラリアントジャパン (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 180 (C. I. No. 21290)

例) Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) P-HG (クラリアントジャパン (株) 製)、PV Fast Yellow (ファーストイエロー) HG (クラリアントジャパン (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 139 (C. I. No. 56298)

例) Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) M2R 70 (クラリアントジャパン (株) 製)

2) マゼンタ顔料

Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 15850:1)

例) Graphtol Rubine (グラフトールルビン) L6B (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Red (リオノールレッド) 6B-4290G (東洋インキ製造 (株) 製)、Irgalite Rubine (イルガライトルビン) 4BL (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ (株) 製)、Symuler Brilliant Carmine (シムラーブリリ

アントカーミン) 6B-229 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 122 (C. I. No. 73915)

例) Hosterperm Pink (ホスターパームピンク) E (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionogen Magenta (リオノゲンマゼンタ) 5790 (東洋インキ製造 (株) 製)、Fastogen Super Magenta (ファストゲンスーパーマゼンタ) RH (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 53:1 (C. I. No. 15585:1)

例) Permanent Lake Red (パーマネントレイクレッド) LCY (クラリアントジャパン (株) 製)、Symuler Lake Red (シムラーレイクレッド) C conc (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:1 (C. I. No. 15865:1)

例) Lionol Red (リオノールレッド) 2B 3300 (東洋インキ製造 (株) 製)、Symuler Red (シムラーレッド) NRY (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:2 (C. I. No. 15865:2)

例) Permanent Red (パーマネントレッド) W2T (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Red (リオノールレッド) LX235 (東洋インキ製造 (株) 製)、Symuler Red (シムラーレッド) 3012 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:3 (C. I. No. 15865:3)

例) Permanent Red (パーマネントレッド) 3RL (クラリアントジャパン (株) 製)、Symuler Red (シムラーレッド) 2BS (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 177 (C. I. No. 65300)

例) Cromophthal Red (クロモフタルレッド) A2B (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ (株) 製)

3) シアン顔料

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15 (C. I. No. 74160)

例) Lionol Blue (リオノールブルー) 7027 (東洋インキ製造 (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) BB (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:1 (C. I. No. 74160)

例) Hosterperm Blue (ホスターパームブルー) A2R (クラリアントジャパン (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) 5050 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:2 (C. I. No. 74160)

例) Hosterperm Blue (ホスターパームブルー) AFL (クラリアントジャパン (株) 製)、Irgalite Blue (イルガライトブルー) BSP (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) GP (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:3 (C. I. No. 74160)

例) Hosterperm Blue (ホスターパームブルー) B2G (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Blue (リオノールブルー) FG7330 (東洋インキ製造 (株) 製)、Cromophthal Blue (クロモフタルブルー) 4GNP (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) FGF (大日本イ

ンキ化学工業（株）製）

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15 : 4 (C. I. No. 74160)

例) Hosterperm Blue (ホスターパームブルー) BFL (クラリアントジャパン (株) 製)、Cyanine Blue (シアニンブルー) 700-10FG (東洋インキ製造 (株) 製)、Irgalite Blue (イルガライトブルー) GLNF (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) FGS (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15 : 6 (C. I. No. 74160)

例) Lionol Blue (リオノールブルー) ES (東洋インキ製造 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 60 (C. I. No. 69800)

例) Hosterperm Blue (ホスターパームブルー) RL01 (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionogen Blue (リオノゲンブルー) 6501 (東洋インキ製造 (株) 製)

4) ブラック顔料

Pigment Black (ピグメントブラック) 7 (カーボンブラック C. I. No. 77266)

例) 三菱カーボンブラック MA100 (三菱化学 (株) 製)、三菱カーボンブラック #5 (三菱化学 (株) 製)、Black Pearls (ブラックパールズ) 430 (Cabot Co. (キャボット社) 製)

また、本発明で用いることのできる顔料としては、「顔料便覧、日本顔料技術協会編、誠文堂新光社、1989」、「COLOUR INDEX、THE SOCIETY OF DYES & COLOURIST、THIRD EDITION、1987」などを参照して適宜商品を選択できる。

前記顔料の平均粒径としては、0.03~1 μ mが好ましく、0.05~0.

5 μm がより好ましい。

前記粒径が0.03 μm 以上であると、分散コストが上がったり、分散液がゲル化等を起こすこともなく、一方、1 μm 以下にすると、顔料中に粗大粒子が存在しないので、画像形成層と受像層との密着性が良好であり、また、画像形成層の透明性を改良することもできる。

画像形成層のバインダーとしては、軟化点が40～150℃の非晶質有機高分子重合体が好ましい。前記非晶質有機高分子重合体としては、例えば、ブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体の単独重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 α -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル及びアクリル酸、ブタジエン、イソブレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等との共重合体を用いることができる。これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。

画像形成層は、顔料を30～70質量%含有しているのが好ましく、30～50質量%含有しているのがより好ましい。また、画像形成層は、樹脂を70～30質量%含有しているのが好ましく、70～40質量%含有しているのがより好ましい。

前記画像形成層は、以下の①～③の成分を前記その他の成分として含有することができる。

①ワックス類

ワックス類としては、鉱物系のワックス類、天然ワックス類、合成ワックス類等が挙げられる。前記鉱物系のワックスの例としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、エステルワックス、酸化ワックス等の石油ロウ、

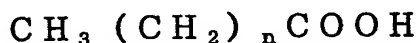
モンタンロウ、オゾケライト、セレシン等が挙げられる。なかでも、パラフィンワックスが好ましい。該パラフィンワックスは、石油から分離されるものであり、その融点によって各種のものが市販されている。

前記天然ワックスの例としては、カルナバロウ、木ロウ、オウリキュリーロウ、エスパルロウ等の植物ロウ、密ロウ、昆虫ロウ、セラックロウ、鯨ロウ等の動物ロウが挙げられる。

前記合成ワックスは、一般に滑剤として用いられ、通常は高級脂肪酸系の化合物からなる。このような合成ワックスの例としては、下記のものが挙げられる。

1) 脂肪酸系ワックス

下記一般式で表される直鎖の飽和脂肪酸：



前記式中、 n は6～28の整数を示す。具体例としては、ステアリン酸、ベヘン酸、パルミチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アゼライン酸等が挙げられる。

また、上記脂肪酸等の金属塩（例えば、K、Ca、Zn、Mgなど）が挙げられる。

2) 脂肪酸エステル系ワックス

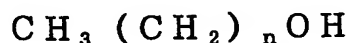
前記脂肪酸のエステルの具体例としては、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ラウリル、ベヘン酸エチル、ベヘン酸ヘキシル、ミリスチン酸ベヘニル等が挙げられる。

3) 脂肪酸アミド系ワックス

前記脂肪酸のアミドの具体例としては、ステアリン酸アミド、ラウリン酸アミド等が挙げられる。

4) 脂肪族アルコール系ワックス

下記一般式で表される直鎖飽和脂肪族アルコール：



前記式中、 n は6～28の整数を表す。具体例としては、ステアリルアルコール等が挙げられる。

前記1)～4)の合成ワックスのなかでも、特にステアリン酸アミド、ラウリ

ン酸アミド等の高級脂肪酸アミドが好適である。尚、前記ワックス系化合物は、所望により単独もしくは適宜組み合わせで使用することができる。

②可塑剤

前記可塑剤としては、エステル化合物が好ましく、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノニル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチルラウリル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)等の脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)等のリン酸トリエステル類、ポリエチレングリコールエステル等のポリオールポリエステル類、エポキシ脂肪酸エステル等のエポキシ化合物等、公知の可塑剤が挙げられる。これらの中でもビニルモノマーのエステル、特に、アクリル酸又はメタクリル酸のエステルが、添加による転写感度の向上や転写ムラの改良効果、及び破断伸びの調節効果が大きい点で好ましい。

前記アクリル酸又はメタクリル酸のエステル化合物としては、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールーポリアクリレート等が挙げられる。

また、前記可塑剤は高分子であってもよく、なかでもポリエステルは、添加効果が大きい点、及び保存条件下で拡散し難い点等で好ましい。該ポリエステルとしては、例えば、セバシン酸系ポリエステル、アジピン酸系ポリエステル等が挙げられる。

尚、画像形成層中に含有させる前記添加剤は、これらに限定されるものではない。また、可塑剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

画像形成層中の前記添加剤の含有量が多すぎると、転写画像の解像度が低下したり、画像形成層自身の膜強度が低下したり、光熱変換層と画像形成層との密着力の低下による未露光部の受像シートへの転写が起きる場合がある。上記観点から、前記ワックス類の含有量としては、画像形成層中の全固形分の0.1~30質量%が好ましく、1~20質量%がより好ましい。また、前記可塑剤の含有量

としては、画像形成層中の全固形分の0.1～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましい。

③その他

画像形成層は、更に、上記の成分の他に、界面活性剤、無機あるいは有機微粒子（金属粉、シリカゲル等）、オイル類（アamani油、鉱油等）、増粘剤、帯電防止剤等を含むしてもよい。黒色の画像を得る場合を除き、画像記録に用いる光源の波長を吸収する物質を含むすることで、転写に必要なエネルギーを少なくできる。光源の波長を吸収する物質としては、顔料、染料のいずれでも構わないが、カラー画像を得る場合には、画像記録に半導体レーザー等の赤外線的光源を使用して、可視部に吸収の少ない、光源の波長の吸収の大きな染料を使用することが、色再現上好ましい。近赤外線染料の例としては、特開平3-103476号公報に記載の化合物を挙げることができる。

画像形成層は、顔料と前記バインダー等とを溶解又は分散した塗布液を調製し、これを光熱変換層上（光熱変換層上に下記感熱剥離層が設けられている場合は、該層上）に塗布し、乾燥することにより設けることができる。塗布液の調製に使用される溶媒としては、n-プロピルアルコール、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル（MFG）、メタノール、水等が挙げられる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。

前記熱転写シートの光熱変換層の上には、光熱変換層で発生した熱の作用により気体を発生するか、付着水等を放出し、これにより光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める感熱材料を含む感熱剥離層を設けることができる。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生する化合物（ポリマー又は低分子化合物）、水分等の易気化性気体を相当量吸収若しくは吸着している化合物（ポリマー又は低分子化合物）等を用いることができる。これらは併用してもよい。

熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーの例としては、ニトロセルロースのような自己酸化性ポリマー、塩素化ポリオレフィン、塩素化ゴム、ポリ塩化ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなハロゲン含有ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているポリイソブチルメタクリレート等

のアクリル系ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているエチルセルローズ等のセルロースエステル、水分等の揮発性化合物が吸着されているゼラチン等の天然高分子化合物等を挙げることができる。熱により分解若しくは変質して気体を発生する低分子化合物の例としては、ジアゾ化合物やアジド化のような発熱分解して気体を発生する化合物を挙げることができる。

尚、上記のような、熱による感熱材料の分解や変質等は280℃以下で発生することが好ましく、特に230℃以下で発生することが好ましい。

感熱剥離層の感熱材料として低分子化合物を用いる場合には、バインダーと組み合わせることが望ましい。バインダーとしては、上記のそれ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーを用いることもできるが、そのような性質を持たない通常のバインダーを使用することもできる。感熱性の低分子化合物とバインダーとを併用する場合には、前者と後者の質量比は0.02:1~3:1であることが好ましく、0.05:1~2:1であることが更に好ましい。感熱剥離層は、光熱変換層を、そのほぼ全面にわたって被覆していることが望ましく、その厚さは一般に0.03~1μmであり、0.05~0.5μmの範囲にあることが好ましい。

支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、画像形成層がこの順に積層された構成の熱転写シートの場合には、感熱剥離層は、光熱変換層から伝えられる熱により分解、変質し、気体を発生する。そして、この分解あるいは気体発生により、感熱剥離層が一部消失するか、あるいは感熱剥離層内で凝集破壊が発生し、光熱変換層と画像形成層との間の結合力が低下する。このため、感熱剥離層の挙動によっては、その一部が画像形成層に付着して、最終的に形成される画像の表面に現われ、画像の混色の原因となることがある。従って、そのような感熱剥離層の転写が発生しても、形成された画像に目視的な混色が現われないように、感熱剥離層はほとんど着色していないこと、即ち、可視光に対して高い透過性を示すことが望ましい。具体的には、感熱剥離層の光吸収率が、可視光に対し、50%以下、好ましくは10%以下である。

尚、前記熱転写シートには、独立した感熱剥離層を設ける代わりに、前記の感熱材料を光熱変換層塗布液に添加して光熱変換層を形成し、光熱変換層と感熱剥

離層とを兼ねるような構成とすることもできる。

熱転写シートの画像形成層が塗設されている側の最表層の静摩擦係数を 0.35 以下、好ましくは 0.20 以下にすることは好ましい。最表層の静摩擦係数を 0.35 以下とすることで熱転写シートを搬送する際のロール汚れをなくし、形成される画像を高画質化し得る。静摩擦係数の測定法は特願 2000-85759 の段落 (0011) に記載の方法に従う。

画像形成層表面のスースター値が 23°C、55%RH で 0.5~50mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65 \text{ kPa}$) が好ましく、かつ Ra が 0.05~0.4 μm であることが好ましく、このことにより接触面に受像層と画像形成層とが接触し得ない多数のマイクロな空隙を少なく出来、転写、更には画質の点で好ましい。前記 Ra 値は、表面粗さ測定機 (Surfcom, 東京精機 (株) 製) 等を用いて JIS B0601 に基づき測定することができる。画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で 10g 以上であることが好ましい。米国連邦政府試験基準 4046 により熱転写シートに帯電させた後、熱転写シートを接地後 1 秒後の画像形成層の帯電電位が -100~100V であることが好ましい。画像形成層の表面抵抗が 23°C、55%RH で $10^9 \Omega$ 以下であることが好ましい。

本発明では、画像形成層の光学濃度 (OD) と膜厚 (μm) の比 (OD/膜厚) が、好ましくは 1.50 以上であり、より好ましくは 1.8 以上、さらに好ましくは 2.5 以上である。光学濃度 (OD) と膜厚の比が上記範囲を充足することにより、色再現性や本紙転写性が向上する。

また、熱転写シートの多色画像の記録面積は、好ましくは 515mm×728mm 以上、より好ましくは 594×841mm 以上のサイズであり、これにより大サイズの DDCP が得られる。熱転写シートの多色画像の記録面積は、画像形成層の面積である。

[受像シート]

次に前記熱転写シートと組み合わせられて使用され得る受像シートについて説明する。

(層構成)

受像シートは、通常、支持体と、その上に1以上の受像層が設けられ、所望により、支持体と受像層との間にクッション層、剥離層、及び中間層のいずれか1層又は2層以上を設けた構成である。また、支持体の受像層とは反対側の面に、バック層を有すると、搬送性の点で好ましい。

(支持体)

支持体としては、プラスチックシート、金属シート、ガラスシート、樹脂コート紙、紙、及び各種複合体等のような通常のシート状の基材が挙げられる。プラスチックシートの例としては、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリカーボネートシート、ポリエチレンシート、ポリ塩化ビニルシート、ポリ塩化ビニリデンシート、ポリスチレンシート、スチレン-アクリロニトリルシート、ポリエステルシート等を挙げることができる。また、紙としては印刷本紙、コート紙等を用いることができる。

支持体が、微小な空隙（ボイド）を有すると、画質を向上させることができるので好ましい。このような支持体は、例えば、熱可塑性樹脂と、無機顔料や前記熱可塑性樹脂と非相溶性の高分子等からなる填料とを混合した混合溶融物を、溶融押出機によって単層又は多層のフィルムとし、更に1ないし2軸に延伸することにより作製することができる。この場合、樹脂及び填料の選定、混合比率、延伸条件等によって空隙率が決定される。

前記熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、及びポリエチレンテレフタレート樹脂が、結晶性が良く、延伸性が良く、ボイドの形成も容易であるので好ましい。前記ポリオレフィン樹脂、又はポリエチレンテレフタレート樹脂を主成分とし、それに適宜少量の他の熱可塑性樹脂を併用することが好ましい。前記填料として用いられる無機顔料としては、平均粒径が1～20 μm のものが好ましく、炭酸カルシウム、クレー、けいそう土、酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ等を用いることができる。また、填料として用いられる非相溶性の樹脂としては、熱可塑性樹脂としてポリプロピレンを用いる場合は、ポリエチレンテレフタレートをつ填料として組み合わせるのが好ましい。微小な空隙（ボイド）を有する支持体の詳細は特願2001-105752号公報に記

載されている。

尚、支持体における無機顔料等の填料の含有率は、体積割合で2～30%程度が一般的である。

受像シートの支持体の厚さは、通常10～400 μ mであり、25～200 μ mであるのが好ましい。また、支持体の表面は、受像層（あるいはクッション層）との密着性、又は熱転写シートの画像形成層との密着性を高めるために、コロナ放電処理、グロー放電処理等の表面処理が施されていてもよい。

（受像層）

受像シートの表面には、画像形成層を転写し、これを固定するために、支持体上に、受像層を1以上設けることが好ましい。受像層は有機重合体バインダーを主体として形成される層であるのが好ましい。前記バインダーは、熱可塑性樹脂であることが好ましく、その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル系モノマーの単独重合体及びその共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル等のようなビニル系モノマーの単独重合体及びその共重合体、ポリエステル、ポリアミド等のような縮合系ポリマー、ブタジエンスチレン共重合体のようなゴム系ポリマーを挙げることができる。受像層のバインダーは、画像形成層との間の適度な接着力を得るために、ガラス転移温度（ T_g ）が90℃より低いポリマーであることが好ましい。このために、受像層に可塑剤を添加することも可能である。また、バインダーポリマーは、シート間のブロッキングを防ぐために、その T_g が30℃以上であることが好ましい。受像層のバインダーポリマーとしては、レーザー記録時の画像形成層との密着性を向上させ、感度や画像強度を向上させる点で、画像形成層のバインダーポリマーと同一、若しくは類似のポリマーを用いることが特に好ましい。

受像層表面のスムースター値は、23℃、55%RH で 0.5～50mmHg（ $\div 0.0665 \sim 6.65$ kPa）が好ましく、かつRaが0.05～0.4 μ mであることが好まし

く、このことにより接触面に受像層と画像形成層とが接触し得ない多数のミクロな空隙を少なく出来、転写、更には画質の点で好ましい。前記R a値は、表面粗さ測定機（Surfcom, 東京精機（株）製）等を用いてJIS B0601に基づき測定することができる。米国連邦政府試験基準4046により受像シートに帯電させた後、受像シートを接地後1秒後の受像層の帯電電位が-100~100Vであることが好ましい。受像層の表面抵抗が23°C、55%RHで $10^9 \Omega$ 以下であることが好ましい。受像層表面の静止摩擦係数が0.2以下であることが好ましい。受像層表面の表面エネルギーが23~35mJ/m²であることが好ましい。

受像層上に一旦画像を形成した後、印刷本紙等へ再転写する場合には、受像層の少なくとも一層を光硬化性材料から形成することも好ましい。このような光硬化性材料の組成としては、例えば、a) 付加重合によって光重合体を形成しうる多官能ビニル又はビニリデン化合物の少なくとも一種からなる光重合性モノマー、b) 有機ポリマー、c) 光重合開始剤、及び必要に応じて熱重合禁止剤等の添加剤からなる組み合わせを挙げることができる。上記の多官能ビニルモノマーとしては、ポリオールの不飽和エステル、特にアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル（例えば、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート）が用いられる。

前記有機ポリマーとしては前記受像層形成用ポリマーが挙げられる。また、光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラズケトン等の通常の光ラジカル重合開始剤が、層中の0.1~20質量%の割合で用いられる。

受像層の厚みは0.3~7 μ m、好ましくは0.7~4 μ mである。0.3 μ m以上の場合、印刷本紙への再転写の際に膜強度が確保できる。7 μ m以下にすることで、本紙再転写後の画像の光沢が抑えられ、印刷物への近似性が改良される。

（その他の層）

支持体と受像層との間に、クッション層を設けてもよい。クッション層を設けると、レーザー熱転写時に画像形成層と、受像層の密着性を向上させ、画質を向上させることができる。また、記録時、熱転写シートと受像シートの間に異物が

混入しても、クッション層の変形作用により、受像層と画像形成層の空隙が小さくなり、結果として白ヌケ等の画像欠陥サイズを小さくすることもできる。更に、画像を転写形成した後、これを別に用意した印刷本紙等に転写する場合、紙凹凸表面に応じて受像表面が変形するため、受像層の転写性を向上することができ、また被転写物の光沢を低下させることによって、印刷物との近似性も向上させることができる。

クッション層は、受像層に応力が加えられた際に変形し易い構成であり、前記効果を達成するには、低弾性率を有する材料、ゴム弾性を有する材料あるいは加熱により容易に軟化する熱可塑性樹脂からなるのが好ましい。

クッション層の弾性率としては、室温で好ましくは $0.5\text{ MPa} \sim 1.0\text{ GPa}$ 、特に好ましくは $1\text{ MPa} \sim 0.5\text{ GPa}$ 、より好ましくは $10 \sim 100\text{ MPa}$ である。

また、ゴミ等の異物をめり込ませるためには、JIS K2530で定められた針入度（ 25°C 、 100 g 、 5 秒 ）が 10 以上であることが好ましい。また、クッション層のガラス転移温度は 80°C 以下、好ましくは 25°C 以下、軟化点は $50 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましい。

これらの物性、例えば、 T_g を調節するために可塑剤をバインダー中に添加することも好適に行うことができる。

クッション層のバインダーとして用いられる具体的な材料としては、ウレタンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、天然ゴム等のゴム類の他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン樹脂、可塑剤入り塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

尚、クッション層の厚みは使用する樹脂その他の条件により異なるが、通常 $3 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 52\text{ }\mu\text{m}$ である。

受像層とクッション層はレーザー記録の段階までは接着している必要があるが、画像を印刷本紙に転写するために、剥離可能に設けられていることが好ましい。剥離を容易にするためには、クッション層と受像層の間に剥離層を厚み 0.1

～2 μm 程度で設けることも好ましい。層厚が大きすぎるとクッション層の性能が現われ難くなるため、剥離層の種類により調整することが必要である。

剥離層を設ける場合、そのバインダーとしては、具体的にポリオレフィン、ポリエステル、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリパラバン酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、エチルセルロース、ニトロセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ウレタン樹脂、フッ素系樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン等のスチレン類及びこれら樹脂を架橋したもの、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド等の T_g が 65°C 以上の熱硬化性樹脂及びそれら樹脂の硬化物が挙げられる。硬化剤としてはイソシアナート、メラミン等の一般的硬化剤を使用することができる。

上記物性に合わせて剥離層のバインダーを選ぶとポリカーボネート、アセタール、エチルセルロースが保存性の点で好ましく、更に受像層にアクリル系樹脂を用いるとレーザー熱転写後の画像を再転写する際に剥離性良好となり特に好ましい。

又、別に、冷却時に受像層との接着性が極めて低くなる層を剥離層として利用することができる。具体的には、ワックス類、バインダー等の熱溶融性化合物や熱可塑性樹脂を主成分とする層とすることができる。

熱溶融性化合物としては、特開昭63-193886号に記載の物質等がある。特にマイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、カルナバワックスなどが好ましく用いられる。熱可塑性樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル系樹脂等のエチレン系共重合体、セルロース系樹脂等が好ましく用いられる。

このような剥離層には添加剤として、高級脂肪酸、高級アルコール、高級脂肪酸エステル、アミド類、高級アミン等を必要に応じて加えることができる。

剥離層の別の構成は、加熱時に溶融又は軟化することによって、それ自体が凝集破壊することで剥離性を持つ層である。このような剥離層には過冷却物質を含有させることが好ましい。

過冷却物質としては、ポリ- ϵ -カプロラクトン、ポリオキシエチレン、ベン

ソトリアゾール、トリベンジルアミン、バニリン等が挙げられる。

更に、別の構成の剥離性層では、受像層との接着性を低下させるような化合物を含ませる。このような化合物としては、シリコンオイルなどのシリコン系樹脂；テフロン、弗素含有アクリル樹脂等の弗素系樹脂；ポリシロキサン樹脂；ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール等のアセタール系樹脂；ポリエチレンワックス、アミドワックス等の固形ワックス類；弗素系、燐酸エステル系の界面活性剤等を挙げることができる。

剥離層の形成方法としては、前記素材を溶媒に溶解又はラテックス状に分散したものをブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、等の塗布法、ホットメルトによる押出しラミネーション法などが適用でき、クッション層上に塗布し形成することができる。又は、仮ベース上に前記素材を溶媒に溶解又はラテックス状に分散したものを、上記の方法で塗布したものとクッション層とを貼り合わせた後に仮ベースを剥離して形成する方法がある。

前記熱転写シートと組み合わせられる受像シートは、受像層がクッション層を兼ねた構成であってもよく、その場合は、受像シートは、支持体／クッション性受像層、あるいは支持体／下塗り層／クッション性受像層の構成であってもよい。この場合も、印刷本紙への再転写が可能なようにクッション性受像層が剥離可能に設けられていることが好ましい。この場合、印刷本紙へ再転写後の画像は光沢に優れた画像となる。

尚、クッション性受像層の厚みは5～100 μ m、好ましくは10～40 μ mである。

また、受像シートには、支持体の受像層が設けられている面とは反対側の面に、バック層を設けると、受像シートの搬送性が良化するので好ましい。前記バック層には、界面活性剤や酸化錫微粒子等による帯電防止剤、酸化珪素、PMMA粒子等によるマット剤を添加すると、記録装置内での搬送性を良化させる点で好ましい。

前記添加剤はバック層のみならず、必要によって受像層その他の層に添加することもできる。添加剤の種類についてはその目的により一概には規定できないが

、例えば、マット剤の場合、平均粒径 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子を層中、 $0.5 \sim 80\%$ 程度添加することができる。帯電防止剤としては、層の表面抵抗が 23°C 、 $50\% \text{RH}$ の条件で $10^{12} \Omega$ 以下、より好ましくは $10^9 \Omega$ 以下となるように、各種界面活性剤、導電剤の中から適宜選択して用いることができる。

バック層に用いられるバインダーとしては、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、芳香族ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、弗素樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン変性シリコーン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、テフロン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアセテート、ポリカーボネート、有機硼素化合物、芳香族エステル類、弗化ポリウレタン、ポリエーテルスルホンなど汎用ポリマーを使用することができる。

バック層のバインダーとして架橋可能な水溶性バインダーを用い、架橋させることは、マット剤の粉落ち防止やバック層の耐傷性の向上に効果がある。又、保存時のブロッキングにも効果が大きい。

この架橋手段は、用いる架橋剤の特性に応じて、熱、活性光線、圧力の何れか一つ又は組み合わせなどを特に限定なく採ることができる。場合によっては、支持体への接着性を付与するため、支持体のバック層を設ける側に任意の接着層を設けてもよい。

バック層に好ましく添加されるマット剤としては、有機又は無機の微粒子が使用できる。有機系マット剤としては、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、その他のラジカル重合系ポリマーの微粒子、ポリエステル、ポリカーボネートなど縮合ポリマーの微粒子などが挙げられる。

バック層は $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 程度の付量で設けられることが好ましい。 0.5 g/m^2 未満では塗布性が不安定で、マット剤の粉落ち等の問題が生じ易い。又、 5 g/m^2 を大きく超えて塗布されると好適なマット剤の粒径が非常に大きくなり、保存時にバック層による受像層面のエンボス化が生じ、特に薄膜の画像形成層を転写する熱転写では記録画像の抜けやムラが生じ易くなる。

マット剤は、その数平均粒径が、バック層のバインダーのみの層厚よりも2.5～20 μm 大きいものが好ましい。マット剤の中でも、8 μm 以上の粒径の粒子が5 mg/m^2 以上が必要で、好ましくは6～600 mg/m^2 である。これによって特に異物故障が改善される。又、粒径分布の標準偏差を数平均粒径で割った値 σ/r_n （＝粒径分布の変動係数）が0.3以下となるような、粒径分布の狭いものを用いることで、異常に大きい粒径を有する粒子により発生する欠陥を改善できる上、より少ない添加量で所望の性能が得られる。この変動係数は0.15以下であることが更に好ましい。

バック層には、搬送ロールとの摩擦帯電による異物の付着を防止するため、帯電防止剤を添加することが好ましい。帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子の他、「11290の化学商品」化学工業日報社、875～876頁等に記載の化合物などが広く用いられる。

バック層に併用できる帯電防止剤としては、上記の物質の中でも、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫などの金属酸化物、有機半導体などの導電性微粒子が好ましく用いられる。特に、導電性微粒子を用いることは、帯電防止剤のバック層からの解離がなく、環境によらず安定した帯電防止効果が得られるために好ましい。

又、バック層には、塗布性や離型性を付与するために、各種活性剤、シリコンオイル、弗素系樹脂等の離型剤などを添加することも可能である。

バック層のTMA（Thermomechanical Analysis）により測定した軟化点は、クッション層及び受像層の軟化点より70℃以下である場合に特に好ましい。

TMA軟化点は、測定対象物を一定の昇温速度で、一定の荷重を掛けながら昇温し、対象物の位相を観測することにより求める。本発明においては、測定対象物の位相が変化し始める温度を以てTMA軟化点と定義する。TMAによる軟化点の測定は、理学電気社製Thermoflexなどの装置を用いて行うことができる。

前記熱転写シートと前記受像シートは、熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを重ね合わせた積層体として、画像形成に利用され得る。

この際、高感度化の観点から、熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層の水に対する接触角が $7.0 \sim 120.0^\circ$ の範囲にあることが好ましく、より好ましくは $60^\circ \sim 120^\circ$ の範囲である。

また、高感度化、高解像度化の観点から、各熱転写シートの画像形成層の光学濃度(OD)と膜厚の比(OD/膜厚)が1.80以上であり、かつ受像シートの水に対する接触角が 86° 以上であることが好ましい。

熱転写シートと受像シートとの積層体は、各種の方法によって形成することができる。例えば、熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを重ねて、加圧加熱ローラに通すことによって容易に得ることができる。この場合の加熱温度は 160°C 以下、もしくは 130°C 以下が好ましい。

積層体を得る別の方法として、前述した真空密着法も好適に用いられる。真空密着法は、真空引き用のサクシヨン孔が設けられたドラムの上に、先ず受像シートを巻き付け、次いでその受像シートよりややサイズの大きな熱転写シートを、スクイーズローラーで空気を均一に押し出しながら受像シートに真空密着させる方法である。また別の方法としては、金属ドラムの上に受像シートを引っ張りつつ機械的に貼り付け、更にその上に熱転写シートを同様に機械的に引っ張りつつ貼り付け、密着させる方法もある。これらの方法の中で、ヒートローラー等の温度制御が不要で、迅速・均一に積層しやすい点で、真空密着法が特に好ましい。

実施例

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、文中で特に断りのない限り「部」は「質量部」を意味する。

実施例1～3、11～12、21～22は、本発明の第1の態様に係る実施例であり、実施例31～32は、本発明の第2の態様に係る実施例である。

実施例1-1～1-3、比較例1-1

ー熱転写シートK(ブラック)の作製ー

[バック層の形成]

[バック第1層塗布液の調製]

- ・ アクリル樹脂の水分散液 2 部
(ジュリマーET410、固形分20質量%、日本純薬(株)製)
- ・ 帯電防止剤(酸化スズ-酸化アンチモンの水分散物) 7.0 部
(平均粒径: $0.1 \mu\text{m}$ 、17質量%)
- ・ ポリオキシエチレンフェニルエーテル 0.1 部
- ・ メラミン化合物 0.3 部
(スミチックスレジンM-3、住友化学工業(株)製)
- ・ 蒸留水 合計が100部に
なるよう調製した

[バック第1層の形成]

厚さ $75 \mu\text{m}$ の2軸延伸したポリエチレンテレフタレート支持体(両面のRaは $0.01 \mu\text{m}$) の一方の面(裏面)にコロナ処理を施し、バック第1層塗布液を乾燥層厚みが $0.03 \mu\text{m}$ になるよう塗布した後 180°C で30秒間乾燥して、バック第1層を形成した。支持体の長手方向のヤング率は 450 Kg/mm^2 ($\div 4.4 \text{ GPa}$) で、幅方向のヤング率は 500 Kg/mm^2 ($\div 4.9 \text{ GPa}$) である。支持体の長手方向のF-5値は、 10 Kg/mm^2 ($\div 98 \text{ MPa}$)、支持体幅方向のF-5値は、 13 Kg/mm^2 ($\div 127.4 \text{ MPa}$) であり、支持体の 100°C 、30分での熱収縮率は長手方向が0.3%で、幅方向が0.1%である。破断強度は長手方向が 20 Kg/mm^2 ($\div 196 \text{ MPa}$) で、幅方向が 25 Kg/mm^2 ($\div 245 \text{ MPa}$)、弾性率は 400 Kg/mm^2 ($\div 3.9 \text{ GPa}$) である。

[バック第2層塗布液の調製]

- ・ ポリオレフィン 3.0 部
(ケミパールS-120、27質量%、三井化学(株)製)
- ・ 帯電防止剤(酸化スズ-酸化アンチモンの水分散物) 2.0 部
(平均粒径: $0.1 \mu\text{m}$ 、17質量%)
- ・ コロイダルシリカ 2.0 部

(スノーテックス C、20 質量%、日産化学 (株) 製)

・エポキシ化合物

0.3 部

(ディナコール EX-614B、ナガセ化成 (株) 製)

・蒸留水

合計が 100 部になるよう調製した

[バック第 2 層の形成]

バック第 1 層の上にバック第 2 層塗布液を乾燥層厚が $0.03\mu\text{m}$ になるよう塗布した後 170°C で 30 秒間乾燥して、バック第 2 層を形成した。

[光熱変換層の形成]

[光熱変換層用塗布液の調製]

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、光熱変換層用塗布液を調製した。

[光熱変換層用塗布液組成]

・表 1 記載の赤外線吸収色素	7.6 部
・表 1 記載のポリアミドイミド	29.3 部
・エクソンナフサ	5.8 部
・N-メチルピロリドン (NMP)	1500 部
・メチルエチルケトン	360 部
・界面活性剤	0.5 部

(「メガファック F-176PF」、大日本インキ化学工業社製、F 系界面活性剤)

・下記組成のマット剤分散物 14.1 部

マット剤分散物の調製

平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の真球シリカ微粒子 (日本触媒 (株) 製シーホスター KE-P 150) 10 部、分散剤ポリマー (アクリル酸エステルスチレン共重合体ポリマー。ジョンソンポリマー (株) 製ジュンクリル 611) 2 部、メチルエチルケトン 16 部及び N-メチルピロリドン 64 部を混合し、これと直径 2mm のガラスビーズ 30 部

を容量 200m l のポリエチレン製容器にいてペイントシェーカー（東洋精機製）で 2 時間分散してシリカ微粒子の分散物を得た。

[支持体表面への光熱変換層の形成]

厚さ 75 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）の一方の表面上に、上記光熱変換層用塗布液をワイヤーバーを用いて塗布した後、塗布物を 120 $^{\circ}$ C のオープン中で 2 分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層の波長 808 nm における光学濃度を（株）島津製作所製 UV 一分光光度計 UV-240 で測定したところ、OD = 1.03 であった。層厚は、走査型電子顕微鏡により光熱変換層の断面を観察したところ、平均で 0.3 μ m であった。

[画像形成層の形成]

[ブラック画像形成層用塗布液の調製]

下記の各成分を、ニーダーのミルに入れ、少量の溶剤を添加しつつ剪断力を加え、分散前処理を行った。その分散物に、更に溶剤を加えて、最終的に下記組成となるように調製し、サンドミル分散を 2 時間行い、顔料分散母液を得た。

[ブラック顔料分散母液組成]

組成 1

- ・ポリビニルブチラール 12.6 部
（「エスレック B BL-SH」、積水化学工業（株）製）
- ・Pigment Black（ピグメントブラック） 7（カーボンブラック C. I. No. 77266） 4.5 部
（「三菱カーボンブラック #5」、三菱化学（株）製、PVC 黒度：1）
- ・分散助剤 0.8 部
（「ソルスパス S-20000」、ICI（株）製）
- ・n-プロピルアルコール 79.4 部

組成 2

- ・ポリビニルブチラール 12.6 部

(「エスレック B BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)

・ Pigment Black (ピグメントブラック) 7 (カーボンブラック
C. I. No. 77266) 10.5 部

(「三菱カーボンブラック MA100」、三菱化学 (株) 製、PVC 黒度: 10)

・分散助剤 0.8 部

(「ソルスパス S-20000」、ICI (株) 製)

・n-プロピルアルコール 79.4 部

次に、下記の成分をスターラーで攪拌しながら混合して、ブラック画像形成層用塗布液を調製した。

[ブラック画像形成層用塗布液組成]

・上記ブラック顔料分散母液 185.7 部

組成 1 : 組成 2 = 70 : 30 (部)

・ポリビニルブチラール 11.9 部

(「エスレック B BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)

・ワックス系化合物

(ステアリン酸アミド「ニュートロン 2」、日本精化 (株) 製) 1.7 部

(ベヘン酸アミド「ダイヤモンド BM」、日本化成 (株) 製) 1.7 部

(ラウリル酸アミド「ダイヤモンド Y」、日本化成 (株) 製) 1.7 部

(パルミチン酸アミド「ダイヤモンド KP」、日本化成 (株) 製) 1.7 部

(エルカ酸アミド「ダイヤモンド L-200」、日本化成 (株) 製) 1.7 部

(オレイン酸アミド「ダイヤモンド O-200」、日本化成 (株) 製) 1.7 部

・ロジン 11.4 部

(「KE-311」、荒川化学 (株) 製)

(成分: 樹脂酸 80~97%; 樹脂酸成分: アビエチン酸 30~40%、ネオアビエチン酸 10~20%、ジヒドロアビエチン酸 14%、テトラヒドロアビエチン酸 14%)

・界面活性剤 2.1 部

(「メガファック F-176PF」、固形分 20%、大日本インキ化学工業社製)

)

- ・無機顔料 7. 1 部
- (「MEK-ST」、30%メチルエチルケトン溶液、日産化学(株)社製)
- ・n-プロピルアルコール 1050 部
- ・メチルエチルケトン 295 部

得られたブラック画像形成層用塗布液中の粒子を、レーザー散乱方式の粒度分布測定器を用いて測定したところ、平均粒径 $0.25 \mu\text{m}$ であり、 $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は、0.5%であった。

[光熱変換層表面へのブラック画像形成層の形成]

前記光熱変換層の表面に、上記ブラック画像形成層用塗布液をワイヤーバーを用いて1分間塗布した後、塗布物を 100°C のオープン中で2分間乾燥して、光熱変換層の上にブラック画像形成層を形成した。以上の工程により、支持体上に、光熱変換層及びブラック画像形成層が、この順で設けられた熱転写シート（以下、熱転写シートKと記す。同様に、イエロー画像形成層画像形成層も設けられたものを熱転写シートY、マゼンタ画像形成層が設けられたものを熱転写シートM、シアン画像形成層が設けられたものを熱転写シートCと記す）を作製した。

熱転写シートKのブラック画像形成層の光学濃度（光学濃度：OD）を、マクベス濃度計「TD-904」（Wフィルター）で測定したところ、 $OD = 0.91$ であった。また、ブラック画像形成層の層厚を測定したところ、平均で $0.60 \mu\text{m}$ であった。

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で 10 g 以上が好ましく、具体的には 200 g 以上であった。

表面のスースター値は 23°C 、55%RH で $0.5 \sim 50 \text{ mmHg}$ ($\div 0.0665 \sim 6.65 \text{ kPa}$) が好ましく、具体的には 9.3 mmHg ($\div 1.24 \text{ kPa}$) であった。

表面の静止摩擦係数は 0.2 以下が好ましく、具体的には 0.08 であった。

表面エネルギーは 29 mJ/m^2 であった。水の接触角は 94.8° であった。反射光学濃度は 1.82 であり、層厚が $0.60 \mu\text{m}$ で、 $OD/\text{層厚}$ は 3.0

3であった。

露光面の光強度が $1000\text{W}/\text{mm}^2$ 以上のレーザー光で $1\text{m}/\text{sec}$ 以上の線速度で記録した時の光熱変換層の変形率は 168% であった。

—熱転写シートYの作製—

上記熱転写シートKの作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のイエロー画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シートKの作製と同様にして、熱転写シートYを作製した。得られた熱転写シートYの画像形成層の層厚は、 $0.42\mu\text{m}$ であった。

[イエロー顔料分散母液組成]

イエロー顔料組成1：

- ・ポリビニルブチラール 7. 1部
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
- ・Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 180 (C. I. No. 21290) 12. 9部
- (「Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) P-HG」、クラリアントジャパン(株)製)
- ・分散助剤 0. 6部
(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 79. 4部

[イエロー顔料分散母液組成]

イエロー顔料組成2：

- ・ポリビニルブチラール 7. 1部
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
- ・Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 139 (C. I. No. 56298) 12. 9部
- (「Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) M2R 70」、クラリアントジャパン(株)製)
- ・分散助剤 0. 6部

(「ソルスパース S-20000」、ICI (株) 製)

・ n-プロピルアルコール

79.4部

[イエロー画像形成層用塗布液組成]

・ 上記イエロー顔料分散母液

126部

イエロー顔料組成1 : イエロー顔料組成2 = 95 : 5 (部)

・ ポリビニルブチラール

4.6部

(「エスレック B BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)

・ ワックス系化合物

(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化 (株) 製)

0.7部

(ベヘン酸アミド「ダイヤミッドBM」、日本化成 (株) 製)

0.7部

(ラウリン酸アミド「ダイヤミッドY」、日本化成 (株) 製)

0.7部

(パルミチン酸アミド「ダイヤミットKP」、日本化成 (株) 製)

0.7部

(エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」、日本化成 (株) 製)

0.7部

(オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成 (株) 製)

0.7部

・ ノニオン系界面活性剤

0.4部

(「ケミスタット1100」、三洋化成 (株) 製)

・ ロジン

2.4部

(「KE-311」、荒川化学 (株) 製)

・ 界面活性剤

0.8部

(「メガファックF-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)

)

・ n-プロピルアルコール

793部

・ メチルエチルケトン

198部

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で10g以上が好ましく、具体的には200g以上であった。

表面のスムースター値は23°C、55%RHで0.5~50mmHg ($\approx 0.0665 \sim 6.65$ kPa) が好ましく、具体的には2.3mmHg (≈ 0.31 kPa) であった。

表面の静止摩擦係数は0.2以下が好ましく、具体的には0.1であった。

表面エネルギーは24 mJ/m²であった。水の接触角は108.1°であった。反射光学濃度は1.01であり、層厚が0.42 μmで、OD/層厚は2.40であった。

露光面の光強度が1000W/mm²以上のレーザー光で1m/sec以上の線速度で記録した時の光熱変換層の変形率は150%であった。

—熱転写シートMの作製—

上記熱転写シートKの作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のマゼンタ画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シートKの作製と同様にして、熱転写シートMを作製した。得られた熱転写シートMの画像形成層の層厚は、0.38 μmであった。

[マゼンタ顔料分散母液組成]

マゼンタ顔料組成1；

- ・ポリビニルブチラール 12.6部
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化点57℃)
- ・Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 1 15.0部
5850:1)
(「Symuler Brilliant Carmine (シムラーブリリアントカーミン) 6B-229」、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・分散助剤 0.6部
(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 80.4部

[マゼンタ顔料分散母液組成]

マゼンタ顔料組成2；

- ・ポリビニルブチラール 12.6部
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化点57℃)

・ Pigment Red (ピグメントレッド) 57 : 1 (C. I. No. 1
5850 : 1) 15.0部

(「Lionol Red (リオノールレッド) 6B-4290G」、東洋イ
ンキ製造(株)製)

・ 分散助剤 0.6部

(「ソルスパス S-20000」、ICI(株)製)

・ n-プロピルアルコール 79.4部

[マゼンタ画像形成層用塗布液組成]

・ 上記マゼンタ顔料分散母液 163部

マゼンタ顔料組成1 : マゼンタ顔料組成2 = 95 : 5 (部)

・ ポリビニルブチラール 4.0部

(「デンカブチラール #2000-L」、電気化学工業(株)製、ビカット軟化
点 57℃)

・ ワックス系化合物

(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製) 1.0部

(ベヘン酸アミド「ダイヤモンドBM」、日本化成(株)製) 1.0部

(ラウリン酸アミド「ダイヤモンドY」、日本化成(株)製) 1.0部

(パルミチン酸アミド「ダイヤモンドKP」、日本化成(株)製) 1.0部

(エルカ酸アミド「ダイヤモンドL-200」、日本化成(株)製) 1.0部

(オレイン酸アミド「ダイヤモンドO-200」、日本化成(株)製) 1.0部

・ ノニオン系界面活性剤 0.7部

(「ケミスタット1100」、三洋化成(株)製)

・ ロジン 4.6部

(「KE-311」、荒川化学(株)製)

・ ペンタエリスリトールテトラアクリレート 2.5部

(「NKEステル A-TMMT」、新中村化学(株)製)

・ 界面活性剤 1.3部

(「メガファックF-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)

)

- ・ n-プロピルアルコール 8 4 8 部
- ・ メチルエチルケトン 2 4 6 部

得られた画像形成層の物性は以下のようであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で 10 g 以上が好ましく、具体的には 200 g 以上であった。

表面のスースター値は 23°C、55%RH で 0.5~50mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65$ kPa) が好ましく、具体的には 3.5 mmHg ($\div 0.47$ kPa) であった。

表面の静止摩擦係数は 0.2 以下が好ましく、具体的には 0.08 であった。

表面エネルギーは 25 mJ/m² であった。水の接触角は 98.8° であった。反射光学濃度は 1.51 であり、層厚が 0.38 μ m で、OD/層厚は 3.97 であった。

露光面の光強度が 1000W/mm² 以上のレーザー光で 1m/sec 以上の線速度で記録した時の光熱変換層の変形率は 160% であった。

—熱転写シート C の作製—

上記熱転写シート K の作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のシアン画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シート K の作製と同様にして、熱転写シート C を作製した。得られた熱転写シート C の画像形成層の層厚は、0.45 μ m であった。

[シアン顔料分散母液組成]

シアン顔料組成 1 :

- ・ ポリビニルブチラール 12.6 部
- (「エスレック B BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)
- ・ Pigment Blue (ピグメントブルー) 15 : 4 (C. I. No. 74160) 15.0 部
- (「Cyanine Blue (シアニンブルー) 700-10FG」、東洋インキ製造 (株) 製)
- ・ 分散助剤 0.8 部

(「PW-36」、楠本化成(株)製)

・n-プロピルアルコール 110部

[シアン顔料分散母液組成]

シアン顔料組成2:

・ポリビニルブチラール 12.6部

(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)

・Pigment Blue (ピグメントブルー) 15 (C. I. No. 74160) 15.0部

(「Lionol Blue (リオノールブルー) 7027」、東洋インキ製造(株)製)

・分散助剤 0.8部

(「PW-36」、楠本化成(株)製)

・n-プロピルアルコール 110部

[シアン画像形成層用塗布液組成]

・上記シアン顔料分散母液 118部

シアン顔料組成1:シアン顔料組成2=90:10(部)

・ポリビニルブチラール 5.2部

(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)

・無機顔料「MEK-ST」 1.3部

・ワックス系化合物

(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製) 1.0部

(ベヘン酸アミド「ダイヤモンドBM」、日本化成(株)製) 1.0部

(ラウリン酸アミド「ダイヤモンドY」、日本化成(株)製) 1.0部

(パルミチン酸アミド「ダイヤモンドKP」、日本化成(株)製) 1.0部

(エルカ酸アミド「ダイヤモンドL-200」(日本化成(株)製) 1.0部

(オレイン酸アミド「ダイヤモンドO-200」、日本化成(株)製) 1.0部

・ロジン 2.8部

(「KE-311」、荒川化学(株)製)

- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート 1. 7 部
(「NKエステル A-TMMT」、新中村化学(株)製)
- ・界面活性剤 1. 7 部
(「メガファックF-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)
- ・n-プロピルアルコール 890 部
- ・メチルエチルケトン 247 部

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で10g以上が好ましく、具体的には200g以上であった。

表面のスムースター値は23℃、55%RHで0.5~50mmHg($\div 0.0665 \sim 6.65$ kPa)が好ましく、具体的には7.0mmHg($\div 0.93$ kPa)であった。

表面の静止摩擦係数は0.2以下が好ましく、具体的には0.08であった。

表面エネルギーは25mJ/m²であった。水の接触角は98.8°であった。反射光学濃度は1.59であり、層厚が0.45μmで、OD/層厚は3.03であった。

露光面の光強度が1000W/mm²以上のレーザー光で1m/sec以上の線速度で記録した時の光熱変換層の変形率は165%であった。

—受像シートの作製—

下記の組成のクッション層用塗布液及び受像層用塗布液を調製した。

[クッション層用塗布液]

- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 20 部
(主バインダー)
(「MPR-TSL」、日信化学(株)製)
- ・可塑剤 10 部
(「パラプレックスG-40」、CP. HALL. COMPANY社製)
- ・界面活性剤(フッ素系:塗布助剤) 0.5 部
(「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)

- ・帯電防止剤（４級アンモニウム塩） 0. 3 部
- （「SAT-5 Supper (IC)」、日本純薬（株）製）
- ・メチルエチルケトン 6 0 部
- ・トルエン 1 0 部
- ・N, N-ジメチルホルムアミド 3 部

〔受像層用塗布液〕

- ・ポリビニルブチラール 8 部
- （「エスレックB BL-SH」、積水化学工業（株）製）
- ・帯電防止剤 0. 7 部
- （「サンスタット2012A」、三洋化成工業（株）製）
- ・界面活性剤 0. 1 部
- （「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業（株）製）
- ・n-プロピルアルコール 2 0 部
- ・メタノール 2 0 部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 5 0 部

小幅塗布機を用いて、白色PET支持体（「ルミラー#130E58」、東レ（株）製、厚み $130\mu\text{m}$ ）上に、上記のクッション層形成用塗布液を塗布し、塗布層を乾燥し、次に受像層用塗布液を塗布し、乾燥した。乾燥後のクッション層の層厚が約 $20\mu\text{m}$ 、受像層の層厚が約 $2\mu\text{m}$ となるように塗布量を調節した。白色PET支持体はボイド含有ポリエチレンテレフタレート層（厚み： $116\mu\text{m}$ 、空隙率：20％）とその両面に設けた酸化チタン含有ポリエチレンテレフタレート層（厚み： $7\mu\text{m}$ 、酸化チタン含有量：2％）との積層体（総厚み： $130\mu\text{m}$ 、比重：0. 8）からなるボイド含有プラスチック支持体である。作製した材料は、ロール形態で巻き取り、1週間室温で保存後、下記のレーザー光による画像記録に用いた。

得られた受像層の物性は以下のものであった。

表面粗さ Ra が $0.4\sim 0.01\mu\text{m}$ が好ましく、具体的には $0. 02\mu\text{m}$ であった。

。

受像層の表面のうねりが $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、具体的には $1.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。

受像層の表面のスースター値は 23°C 、 $55\%\text{RH}$ で $0.5\sim 50\text{mmHg}$ ($\div 0.0665\sim 6.65\text{kPa}$) が好ましく、具体的には 0.8mmHg ($\div 0.11\text{kPa}$) であった。

受像層表面の静止摩擦係数は 0.8 以下が好ましく、具体的には 0.37 であった。

受像層表面の表面エネルギーは $29\text{mJ}/\text{m}^2$ であった。水の接触角は 87.0° であった。

—転写画像の形成—

画像形成システムは、図4記載のシステムで記録装置として Luxel FINALPROOF 5600 を用い、本システムの画像形成シーケンス及び本システムで用いる本紙転写方法により本紙への転写画像を得た。

直径 1mm の真空セクション孔 ($3\text{cm}\times 8\text{cm}$ のエリアに1個の面密度) が開けられている直径 38cm の回転ドラムに、上記で作製した受像シート ($56\text{cm}\times 79\text{cm}$) を巻き付け、真空吸着させた。次いで、 $61\text{cm}\times 84\text{cm}$ に切断した前記熱転写シートK (ブラック) を前記受像シートから均等にはみ出すように重ね、スクイーズローラーでスクイーズさせつつ、セクション孔に空気が吸引されるように密着、積層させた。セクション孔が塞がれた状態での減圧度は、1気圧に対して -150mmHg ($\div 81.13\text{kPa}$) であった。前記ドラムを回転させ、ドラム上での積層体の表面に、外側から波長 808nm の半導体レーザー光を、光熱変換層の表面で $7\text{ }\mu\text{m}$ のスポットになるように集光し、回転ドラムの回転方向 (主走査方向) に対して、直角方向に移動させながら (副走査)、積層体へレーザー画像 (画線) 記録を行った。レーザー照射条件は、以下の通りである。また、本実施例で使用したレーザービームは、主走査方向に5列、副走査方向に3列の平行四辺形からなるマルチビーム2次元配列からなるレーザービームを使用した。

レーザーパワー

110mW

ドラム回転数 5 0 0 r p m

副走査ピッチ 6 . 3 5 μ m

環境温湿度 1 8 °C 3 0 % , 2 3 °C 5 0 % , 2 6 °C 6 5 % の 3 条件

露光ドラムの直径は 3 6 0 m m 以上が好ましく、具体的には 3 8 0 m m のものを用いた。

なお、画像サイズは 5 1 5 m m \times 7 2 8 m m、解像度は 2 6 0 0 d p i である。

。

前記レーザー記録が終了した積層体を、ドラムから取り外し、熱転写シート K を受像シートから手で引き剥がしたところ、熱転写シート K の画像形成層の光照射領域のみが、熱転写シート K から受像シートに転写されているのが確認された。

。

上記と同様にして、前記熱転写シート Y、熱転写シート M、及び熱転写シート C の各熱転写シートから、受像シート上に画像を転写した。転写された 4 色の画像を、記録紙に更に転写し、多色の画像を形成したところ、異なる温湿度条件下において、マルチビーム 2 次元配列であるレーザー光により、高エネルギーでレーザー記録した場合も、画質が良好であり、安定した転写濃度を有する多色画像を形成することができた。

本紙への転写は挿入台の材質のポリエチレンテレフタレートに対する動摩擦係数が 0 . 1 ~ 0 . 7 である、搬送速度が 1 5 ~ 5 0 m m / s e c である熱転写装置を用いた。熱転写装置の熱ロール材質のビッカース硬度は 1 0 ないし 1 0 0 が好ましく、具体的にはビッカース硬度が 7 0 を用いた。

得られた画像は 3 つの環境温湿度とも良好であった。

このようなシステム構成における熱転写シートの評価を以下のように行った

・光熱変換層塗布液の経時安定性

塗布液を 7 日間経時させ、経時前後の吸光度を比較する。(% 表示)

(塗布液を 1 0 0 倍に希釈し、8 0 8 n m での吸光度を測定した。)

・熱転写シートの感度

光学顕微鏡によりレーザー照射部が線状に記録された転写画像の線画部の記録線幅 d を測定し、以下の式から感度を求めた。

感度 (mJ / cm^2) = (レーザーパワー) / (線幅 $d \times$ ドラム回転速度)

・熱転写シート耐光性 (色相変動)

熱転写シートCを用い、 $23^\circ\text{C} 50\%$ の環境温湿度下でレーザービーム照射を行って形成した画像を、受像シートから記録紙に再転写した上記サンプル画像に、蛍光灯 1000 Lux 下で48時間曝光し曝光前後の色相を測定し、色差を算出した。色相は、X-rite社製、X-rite 938により、 $L^*a^*b^*$ 値を測定した。

・光熱変換層バインダーの凝集エネルギー

バインダーのSP値で示した。SP値は沖津法により算出した。

以上の結果を表1に示した。

表 1

	赤外線吸収 色素	バインダー 樹脂	経時 安定性	感度	耐光性	凝集エネルギー 密度 (SP 値)
実施例 1-1	NK-2014	(6)	97%	405 mJ/cm^2	3.10	30.5
実施例 1-2	I-17	(6)	99%	323 mJ/cm^2	1.05	30.5
実施例 1-3	I-17	(11)	98%	375 mJ/cm^2	1.75	30.1
比較例 1-1	NK-2014	バイロン 296 (東洋紡製)	93%	545 mJ/cm^2	9.40	21.7

表1中、バインダー樹脂の欄の番号は、一般式(I)の連結基Rの前記例示の番号である。実施例1-1及び1-2に用いたポリアミドイミド樹脂は、東洋紡(株)製、商品名「パイロマックスHR-11NN」であり、質量平均分子量15000である。

NK2014 (日本感光色素(株)製)

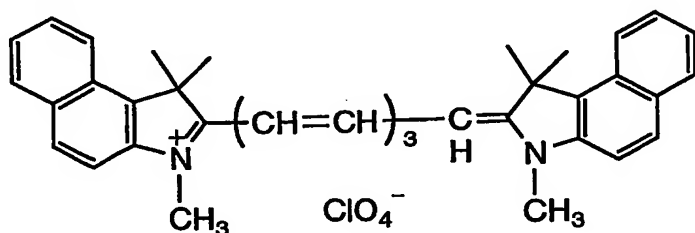


表 1 に示される結果より、光熱変換層にポリアミドイミドを用いた光熱変換層用塗布液は経時安定性に優れ、該塗布液から形成された光熱変換層を有する熱転写シートは、感度および耐光性に優れることが明らかである。

実施例 2-1 ~ 2-2、比較例 2-1

—熱転写シート K (ブラック) の作製—

[バック層の形成]

[バック第 1 層塗布液の調製]

- | | |
|--|--------------|
| ・ アクリル樹脂の水分散液 | 2 部 |
| (ジュリマー E T 4 1 0、固形分 2 0 質量%、日本純薬 (株) 製) | |
| ・ 帯電防止剤 (酸化スズ—酸化アンチモンの水分散物) | 7 . 0 部 |
| (平均粒径 : 0 . 1 μ m、1 7 質量%) | |
| ・ ポリオキシエチレンフェニルエーテル | 0 . 1 部 |
| ・ メラミン化合物 | 0 . 3 部 |
| (スミチックスレジン M-3、住友化学工業 (株) 製) | |
| ・ 蒸留水 | 合計が 1 0 0 部に |

なるよう調製した

[バック第 1 層の形成]

厚さ 75 μ m の 2 軸延伸したポリエチレンテレフタレート支持体 (両面の R a は 0 . 0 1 μ m) の一方の面 (裏面) にコロナ処理を施し、バック第 1 層塗布液を乾燥層厚みが 0.03 μ m になるよう塗布した後 180°C で 30 秒間乾燥して、バック第 1 層を形成した。支持体の長手方向のヤング率は 4 5 0 K g / m m² (\div 4 . 4 G P a) で、幅方向のヤング率は 5 0 0 K g / m m² (\div 4 . 9 G P a) である。支持体の長手方向の F-5 値は、1 0 K g / m m² (\div 9 8 M P a)、支持体幅方向の F-5 値は、1 3 K g / m m² (\div 1 2 7 . 4 M P a) であり、支持体の 1 0 0 °C、3 0 分での熱収縮率は長手方向が 0 . 3 % で、幅方向が 0 . 1 % である。破断強度は長手方向が 2 0 K g / m m² (\div 1 9 6 M P a) で、幅方向が 2 5 K g / m m² (\div 2 4 5 M P a)、弾性率は 4 0 0 K g / m m² (\div 3 . 9

GPa)である。

[バック第2層塗布液の調製]

・ポリオレフィン	3.0部
(ケミパールS-120、27質量%、三井化学(株)製)	
・帯電防止剤(酸化スズ-酸化アンチモンの水分散物)	2.0部
(平均粒径: 0.1 μm 、17質量%)	
・コロイダルシリカ	2.0部
(スノーテックスC、20質量%、日産化学(株)製)	
・エポキシ化合物	0.3部
(ディナコールEX-614B、ナガセ化成(株)製)	
・蒸留水	合計が100部に

なるよう調製した

[バック第2層の形成]

バック第1層の上にバック第2層塗布液を乾燥層厚が0.03 μm になるよう塗布した後170℃で30秒間乾燥して、バック第2層を形成した。

[光熱変換層の形成]

[光熱変換層用塗布液の調製]

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、光熱変換層用塗布液を調製した。

[光熱変換層用塗布液組成]

・表2に記載の赤外線吸収色素(光熱変換色素)	7.6部
・表2に記載のバインダー	29.3部
・エクソンナフサ	5.8部
・N-メチルピロリドン(NMP)	1500部
・メチルエチルケトン	360部
・界面活性剤	0.5部
(「メガファックF-176PF」、大日本インキ化学工業社製、F系界面活性	

剤)

・下記組成のマット剤分散物

14. 1部

(マット剤分散物の調製)

平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の真球シリカ微粒子 (日本触媒 (株) 製シーホスターKE-P 150) 10部、分散剤ポリマー (アクリル酸エステルスチレン共重合体ポリマー、ジョンソンポリマー (株) 製 ジュンクリル 611) 2部、メチルエチルケトン 16部及びNメチルピロリドン 64部を混合し、これと直径 2mmのガラスビーズ 30部を容量 200mlのポリエチレン製容器にいれてペイントシェーカー (東洋精機製) で2時間分散してシリカ微粒子の分散物を得た。

[支持体表面への光熱変換層の形成]

厚さ $75\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) の一方の表面上に、上記光熱変換層用塗布液をワイヤーバーを用いて塗布した後、塗布物を 120°C のオーブン中で2分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層の波長 808nm における光学濃度を (株) 島津製作所製UV一分光光度計UV-240で測定したところ、 $\text{OD}=1.03$ であった。層厚は、走査型電子顕微鏡により光熱変換層の断面を観察したところ、平均で $0.3\mu\text{m}$ であった。従って、光熱変換層の ($\text{OD}/\text{層厚}$) は 3.43 であった。

[画像形成層の形成]

[ブラック画像形成層用塗布液の調製]

下記の各成分を、ニーダーのミルに入れ、少量の溶剤を添加しつつ剪断力を加え、分散前処理を行った。その分散物に、更に溶剤を加えて、最終的に下記組成となるように調製し、サンドミル分散を2時間行い、顔料分散母液を得た。

[ブラック顔料分散母液組成]

組成1

・ポリビニルブチラール

12. 6部

(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)

・Pigment Black (ピグメントブラック) 7 (カーボンブラック)

C. I. No. 77266)

4. 5 部

(「三菱カーボンブラック #5」、三菱化学(株)製、PVC黒度:1)

・分散助剤

0. 8 部

(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)

・n-プロピルアルコール

79. 4 部

組成2

・ポリビニルブチラール

12. 6 部

(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)

・Pigment Black (ピグメントブラック) 7 (カーボンブラック

C. I. No. 77266)

10. 5 部

(「三菱カーボンブラック MA100」、三菱化学(株)製、PVC黒度:10)

・分散助剤

0. 8 部

(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)

・n-プロピルアルコール

79. 4 部

次に、下記の成分をスターラーで攪拌しながら混合して、ブラック画像形成層用塗布液を調製した。

[ブラック画像形成層用塗布液組成]

・上記ブラック顔料分散母液

185. 7 部

組成1:組成2=70:30(部)

・ポリビニルブチラール

11. 9 部

(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)・ワックス系化合物
(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製)

1. 7 部

(ベヘン酸アミド「ダイヤモンドBM」、日本化成(株)製)

1. 7 部

(ラウリル酸アミド「ダイヤモンドY」、日本化成(株)製)

1. 7 部

(パルミチン酸アミド「ダイヤモンドKP」、日本化成(株)製)

1. 7 部

(エルカ酸アミド「ダイヤモンドL-200」、日本化成(株)製)

1. 7 部

(オレイン酸アミド「ダイヤモンドO-200」、日本化成(株)製)

1. 7 部

・ロジン

11. 4 部

(「KE-311」、荒川化学(株)製) (成分：樹脂酸 80～97%；樹脂酸成分：アビエチン酸 30～40%、ネオアビエチン酸 10～20%、ジヒドロアビエチン酸 14%、テトラヒドロアビエチン酸 14%)

・界面活性剤

2. 1部

(「メガファックF-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)

・無機顔料

7. 1部

(「MEK-ST」、30%メチルエチルケトン溶液、日産化学(株)社製)

・n-プロピルアルコール

1050部

・メチルエチルケトン

295部

得られたブラック画像形成層用塗布液中の粒子を、レーザー散乱方式の粒度分布測定器を用いて測定したところ、平均粒径0.25 μ mであり、1 μ m以上の粒子の割合は、0.5%であった。

[光熱変換層表面へのブラック画像形成層の形成]

前記光熱変換層の表面に、上記ブラック画像形成層用塗布液をワイヤーバーを用いて1分間塗布した後、塗布物を100℃のオーブン中で2分間乾燥して、光熱変換層の上にブラック画像形成層を形成した。以上の工程により、支持体上に、光熱変換層及びブラック画像形成層が、この順で設けられた熱転写シート(以下、熱転写シートKと記す。同様に、イエロー画像形成層画像形成層も設けられたものを熱転写シートY、マゼンタ画像形成層が設けられたものを熱転写シートM、シアン画像形成層が設けられたものを熱転写シートCと記す)を作製した。熱転写シートKのブラック画像形成層の光学濃度(光学濃度：OD)を、マクベス濃度計「TD-904」(Wフィルター)で測定したところ、OD=0.91であった。また、ブラック画像形成層の層厚を測定したところ、平均で0.60 μ mであった。

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で10g以上が好ましく、具体的には200g以上であった。

表面のスムースター値は 23°C、55%RH で 0.5~50mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65 \text{ kPa}$) が好ましく、具体的には 9.3 mmHg ($\div 1.24 \text{ kPa}$) であった。

表面の静止摩擦係数は 0.2 以下が好ましく、具体的には 0.08 であった。

表面エネルギーは 29 mJ/m^2 であった。水の接触角は 94.8° であった。
反射光学濃度は 1.82 であり、層厚が $0.60 \mu\text{m}$ で、OD/層厚は 3.03 であった。

ー熱転写シート Y の作製ー

上記熱転写シート K の作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のイエロー画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シート K の作製と同様にして、熱転写シート Y を作製した。得られた熱転写シート Y の画像形成層の層厚は、 $0.42 \mu\text{m}$ であった。

[イエロー顔料分散母液組成]

イエロー顔料組成 1 :

- ・ポリビニルブチラール 7.1 部
(「エスレック B BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)
- ・Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 180 (C. I. N
o. 21290) 12.9 部
(「Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) P-HG」、ク
ラリアントジャパン (株) 製)
- ・分散助剤 0.6 部
(「ソルスパース S-20000」、ICI (株) 製)

- ・n-プロピルアルコール 79.4 部

[イエロー顔料分散母液組成]

イエロー顔料組成 2 :

- ・ポリビニルブチラール 7.1 部
(「エスレック B BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)
- ・Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 139 (C. I. N
o. 56298) 12.9 部

(「Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) M2R 70」
、クラリアントジャパン (株) 製)

・分散助剤 0.6部

(「ソルスパースS-20000」、ICI (株) 製)

・n-プロピルアルコール 79.4部

[イエロー画像形成層用塗布液組成]

・上記イエロー顔料分散母液 126部

イエロー顔料組成1 : イエロー顔料組成2 = 95 : 5 (部)

・ポリビニルブチラール 4.6部

(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)

・ワックス系化合物

(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化 (株) 製) 0.7部

(ベヘン酸アミド「ダイヤミッドBM」、日本化成 (株) 製) 0.7部

(ラウリン酸アミド「ダイヤミッドY」、日本化成 (株) 製) 0.7部

(パルミチン酸アミド「ダイヤミッドKP」、日本化成 (株) 製) 0.7部

(エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」、日本化成 (株) 製) 0.7部

(オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成 (株) 製) 0.7部

・ノニオン系界面活性剤 0.4部

(「ケミスタット1100」、三洋化成 (株) 製)

・ロジン 2.4部

(「KE-311」、荒川化学 (株) 製)

・界面活性剤 0.8部

(「メガファックF-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製
)

・n-プロピルアルコール 793部

・メチルエチルケトン 198部

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で10g以上が好ましく、具体的には2

0.0 g 以上であった。

表面のスムースター値は 23°C、55%RH で 0.5~50 mmHg ($\approx 0.0665 \sim 6.65$ kPa) が好ましく、具体的には 2.3 mmHg (≈ 0.31 kPa) であった。

表面の静止摩擦係数は 0.2 以下が好ましく、具体的には 0.1 であった。

表面エネルギーは 24 mJ/m^2 であった。水の接触角は 108.1° であった。

反射光学濃度は 1.01 であり、層厚が $0.42 \mu\text{m}$ で、OD/層厚は 2.40 であった。

—熱転写シートMの作製—

上記熱転写シートKの作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のマゼンタ画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シートKの作製と同様にして、熱転写シートMを作製した。得られた熱転写シートMの画像形成層の層厚は、 $0.38 \mu\text{m}$ であった。

[マゼンタ顔料分散母液組成]

マゼンタ顔料組成 1 ;

- ・ポリビニルブチラール 12.6 部
(「デンカブチラール #2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化点 57°C)
- ・Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 15850:1) 15.0 部
(「Symuler Brilliant Carmine (シムラーブリリアントカーミン) 6B-229」、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・分散助剤 0.6 部
(「ソルスパス S-20000」、ICI(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 80.4 部

[マゼンタ顔料分散母液組成]

マゼンタ顔料組成 2 ;

- ・ポリビニルブチラール 12.6 部

(「デンカブチラル#2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化
点57℃)

・Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 1
5850:1) 15.0部

(「Lionol Red (リオノールレッド) 6B-4290G」、東洋イ
ンキ製造(株)製)

・分散助剤 0.6部

(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)

・n-プロピルアルコール 79.4部

[マゼンタ画像形成層用塗布液組成]

・上記マゼンタ顔料分散母液 163部

マゼンタ顔料組成1:マゼンタ顔料組成2=95:5(部)

・ポリビニルブチラル 4.0部

(「デンカブチラル#2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化
点57℃)

・ワックス系化合物

(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製) 1.0部

(ベヘン酸アミド「ダイヤミッドBM」、日本化成(株)製) 1.0部

(라우リン酸アミド「ダイヤミッドY」、日本化成(株)製) 1.0部

(パルミチン酸アミド「ダイヤミッドKP」、日本化成(株)製) 1.0部

(エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」、日本化成(株)製) 1.0部

(オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成(株)製) 1.0部

・ノニオン系界面活性剤 0.7部

(「ケミスタット1100」、三洋化成(株)製)

・ロジン 4.6部

(「KE-311」、荒川化学(株)製)

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート 2.5部

(「NKエステル A-TMMT」、新中村化学(株)製)

・界面活性剤

1. 3 部

(「メガファック F-176PF」、固形分 20%、大日本インキ化学工業社製)

・n-プロピルアルコール

848 部

・メチルエチルケトン

246 部

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で 10 g 以上が好ましく、具体的には 200 g 以上であった。

表面のスースター値は 23°C、55%RH で 0.5~50 mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65$ kPa) が好ましく、具体的には 3.5 mmHg ($\div 0.47$ kPa) であった。

表面の静止摩擦係数は 0.2 以下が好ましく、具体的には 0.08 であった。

表面エネルギーは 25 mJ/m² であった。水の接触角は 98.8° であった。反射光学濃度は 1.51 であり、層厚が 0.38 μ m で、OD/層厚は 3.97 であった。

ー熱転写シート C の作製ー

上記熱転写シート K の作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のシアン画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シート K の作製と同様にして、熱転写シート C を作製した。得られた熱転写シート C の画像形成層の層厚は、0.45 μ m であった。

[シアン顔料分散母液組成]

シアン顔料組成 1 :

・ポリビニルブチラール

12.6 部

(「エスレック B BL-SH」、積水化学工業(株)製)

・Pigment Blue (ピグメントブルー) 15 : 4 (C. I. No. 74160)

15.0 部

(「Cyanine Blue (シアニンブルー) 700-10FG」、東洋インキ製造(株)製)

・分散助剤

0.8 部

(「PW-36」、楠本化成(株)製)

・n-プロピルアルコール 110部

[シアン顔料分散母液組成]

シアン顔料組成2:

・ポリビニルブチラール 12.6部

(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)

・Pigment Blue (ピグメントブルー) 15 (C. I. No. 74160) 15.0部

(「Lionol Blue (リオノールブルー) 7027」、東洋インキ製造(株)製)

・分散助剤 0.8部

(「PW-36」、楠本化成(株)製)

・n-プロピルアルコール 110部

[シアン画像形成層用塗布液組成]

・上記シアン顔料分散母液 118部

シアン顔料組成1:シアン顔料組成2=90:10(部)

・ポリビニルブチラール 5.2部

(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)

・無機顔料「MEK-ST」 1.3部

・ワックス系化合物

(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製) 1.0部

(ベヘン酸アミド「ダイヤミッドBM」、日本化成(株)製) 1.0部

(ラウリン酸アミド「ダイヤミッドY」、日本化成(株)製) 1.0部

(パルミチン酸アミド「ダイヤミンドKP」、日本化成(株)製) 1.0部

(エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」(日本化成(株)製) 1.0部

(オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成(株)製) 1.0部

・ロジン 2.8部

(「KE-311」、荒川化学(株)製)

- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート 1. 7 部
(「N K エステル A-T M M T」、新中村化学(株)製)
- ・界面活性剤 1. 7 部
(「メガファック F-1 7 6 P F」、固形分 2 0 %、大日本インキ化学工業社製)
- ・n-プロピルアルコール 8 9 0 部
- ・メチルエチルケトン 2 4 7 部

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で 1 0 g 以上が好ましく、具体的には 2 0 0 g 以上であった。

表面のスースター値は 23°C、55%RH で 0.5~50mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65 \text{ kPa}$) が好ましく、具体的には 7. 0 mmHg ($\div 0. 9 3 \text{ kPa}$) であった。

表面の静止摩擦係数は 0. 2 以下が好ましく、具体的には 0. 0 8 であった。

表面エネルギーは 2 5 m J / m² であった。水の接触角は 9 8. 8 ° であった。反射光学濃度は 1. 5 9 であり、層厚が 0. 4 5 μ m で、O D / 層厚は 3. 0 3 であった。

—受像シートの作製—

下記の組成のクッション層用塗布液及び受像層用塗布液を調製した。

1) クッション層用塗布液

- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 2 0 部
(主バインダー) (「M P R-T S L」、日信化学(株)製)
- ・可塑剤 1 0 部
(「パラブラックス G-4 0」、C P. H A L L. C O M P A N Y 社製)
- ・界面活性剤 (フッ素系: 塗布助剤) 0. 5 部
(「メガファック F-1 7 7」、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・帯電防止剤 (4 級アンモニウム塩) 0. 3 部
(「S A T-5 S u p p e r (I C)」、日本純薬(株)製)
- ・メチルエチルケトン 6 0 部

- ・トルエン 10部
- ・N,N-ジメチルホルムアミド 3部

2) 受像層用塗布液

- ・ポリビニルブチラール 8部
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
- ・帯電防止剤 0.7部
(「サンスタット2012A」、三洋化成工業(株)製)
- ・界面活性剤 0.1部
(「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 20部
- ・メタノール 20部
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 50部

(受像層の形成)

小幅塗布機を用いて、白色PET支持体(「ルミラー#130E58」、東レ(株)製、厚み $130\mu\text{m}$)上に、上記のクッション層形成用塗布液を塗布し、塗布層を乾燥し、次に受像層用塗布液を塗布し、乾燥した。乾燥後のクッション層の層厚が約 $20\mu\text{m}$ 、受像層の層厚が約 $2\mu\text{m}$ となるように塗布量を調節した。白色PET支持体はボイド含有ポリエチレンテレフタレート層(厚み: $116\mu\text{m}$ 、空隙率:20%)とその両面に設けた酸化チタン含有ポリエチレンテレフタレート層(厚み: $7\mu\text{m}$ 、酸化チタン含有量:2%)との積層体(総厚み: $130\mu\text{m}$ 、比重:0.8)からなるボイド含有プラスチック支持体である。作製した材料は、ロール形態で巻き取り、1週間室温で保存後、下記のレーザー光による画像記録に用いた。

得られた受像層の物性は以下のようであった。

表面粗さ R_a が $0.4\sim 0.01\mu\text{m}$ が好ましく、具体的には $0.02\mu\text{m}$ であった。

。

受像層の表面のうねりが $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、具体的には $1.2\mu\text{m}$ であった。

た。

受像層の表面のスムースター値は 23℃、55%RH で 0.5～50mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65 \text{ kPa}$) が好ましく、具体的には 0.8 mmHg ($\div 0.11 \text{ kPa}$) であった。

受像層表面の静止摩擦係数は 0.8 以下が好ましく、具体的には 0.37 であった。

受像層表面の表面エネルギーは 29 mJ/m^2 であった。水の接触角は 87.0° であった。

—転写画像の形成—

画像形成システムは、図 4 記載のシステムで記録装置として Luxel FINALPROOF 5600 を用い、本システムの画像形成シーケンス及び本システムで用いる本紙転写方法により本紙への転写画像を得た。

直径 1 mm の真空セクション孔 (3 cm × 8 cm のエリアに 1 個の面密度) が開けられている直径 38 cm の回転ドラムに、上記で作製した受像シート (56 cm × 79 cm) を巻き付け、真空吸着させた。次いで、61 cm × 84 cm に切断した前記熱転写シート K (ブラック) を前記受像シートから均等にはみ出すように重ね、スクイーズローラーでスクイーズさせつつ、セクション孔に空気が吸引されるように密着、積層させた。セクション孔が塞がれた状態での減圧度は、1 気圧に対して -150 mmHg ($\div 81.13 \text{ kPa}$) であった。前記ドラムを回転させ、ドラム上での積層体の表面に、外側から波長 808 nm の半導体レーザー光を、光熱変換層の表面で 7 μm のスポットになるように集光し、回転ドラムの回転方向 (主走査方向) に対して、直角方向に移動させながら (副走査)、積層体へレーザー画像 (画線) 記録を行った。レーザー照射条件は、以下の通りである。また、本実施例で使用したレーザービームは、主走査方向に 5 列、副走査方向に 3 列の平行四辺形からなるマルチビーム 2 次元配列からなるレーザービームを使用した。

レーザーパワー	110 mW
ドラム回転数	500 rpm

副走査ピッチ 6.35 μ m

環境温湿度 18℃30%, 23℃50%, 26℃65%の3条件

露光ドラムの直径は360mm以上が好ましく、具体的には380mmのものを
用いた。

なお、画像サイズは515mm×728mm、解像度は2600dpiである。
。

前記レーザー記録が終了した積層体を、ドラムから取り外し、熱転写シートKを受像シートから手で引き剥がしたところ、熱転写シートKの画像形成層の光照射領域のみが、熱転写シートKから受像シートに転写されているのが確認された。

上記と同様にして、前記熱転写シートY、熱転写シートM、及び熱転写シートCの各熱転写シートから、受像シート上に画像を転写した。転写された4色の画像を、記録紙に更に転写し、多色の画像を形成したところ、異なる温湿度条件下において、マルチビーム2次元配列であるレーザー光により、高エネルギーでレーザー記録した場合も、画質が良好であり、安定した転写濃度を有する多色画像を形成することができた。

本紙への転写は挿入台の材質のポリエチレンテレフタレートに対する動摩擦係数が0.1～0.7である、搬送速度が15～50mm/secである熱転写装置を用いた。熱転写装置の熱ロール材質のビッカース硬度は10ないし100が好ましく、具体的にはビッカース硬度が70を用いた。

得られた画像は3つの環境温湿度とも良好であった。

このようなシステム構成において熱転写シートCを用いて以下のように評価を行った。

- ・バインダーのガラス転移温度 (T_g) DSCにより測定した。
- ・バインダーの5%質量減少温度 N₂下、TGAにより測定した。
- ・膜カブリ 受像シート上に形成した記録画像を目視観察し、光熱変換層の膜剥がれがないかを評価した。
- ・解像度 記録画像を目視し、下記の三段階で評価した。

○：優れる、△：○と×の中間、×：劣る

以上の結果を表2に示した。

表 2

	光熱変換層バインダー			光熱変換層色素	膜カブリ	解像度
	種類	Tg (°C)	5%質量減少温度 (°C)			
実施例 2-1	(a)	300	400 以上	(I' -17)	なし	○
実施例 2-2	(b)	320	400 以上	(I' -17)	なし	○
比較例 2-1	(c)	250	385	(I' -17)	あり	×

(a) : バイロマックス HR 1 1 NN (一般式 (I) の連結基 R の前記例示の番号が (6) のものである)

(b) : バイロマックス HR 1 6 NN (一般式 (I) の連結基 R の前記例示の番号が (6) のものである)

表 2 に示される結果より、光熱変換層にバインダーとして一般式 (I) で表され、かつ Tg が 260 °C 以上のポリアミドイミドを用い、光熱変換物質として一般式 (I') で表される化合物を用いた本発明の多色画像形成材料は、膜カブリがなく、優れた解像度示すことが明らかである。

実施例 3-1 ~ 3-2、比較例 3-1

—熱転写シート K (ブラック) の作製—

[バック層の形成]

[バック第 1 層塗布液の調製]

- ・ アクリル樹脂の水分散液 2 部
(ジュリマー ET 410、固形分 20 質量%、日本純薬 (株) 製)
- ・ 帯電防止剤 (酸化スズ-酸化アンチモンの水分散物) 7.0 部
(平均粒径: 0.1 μm、17 質量%)
- ・ ポリオキシエチレンフェニルエーテル 0.1 部
- ・ メラミン化合物 0.3 部
(スミチックスレジン M-3、住友化学工業 (株) 製)

・蒸留水

合計が100部になるよう調製した

[バック第1層の形成]

厚さ $75\mu\text{m}$ の2軸延伸したポリエチレンテレフタレート支持体（両面の R_a は $0.01\mu\text{m}$ ）の一方の面（裏面）にコロナ処理を施し、バック第1層塗布液を乾燥層厚みが $0.03\mu\text{m}$ になるよう塗布した後 180°C で30秒間乾燥して、バック第1層を形成した。支持体の長手方向のヤング率は 450Kg/mm^2 ($\div 4.4\text{GPa}$) で、幅方向のヤング率は 500Kg/mm^2 ($\div 4.9\text{GPa}$) である。支持体の長手方向の $F-5$ 値は、 10Kg/mm^2 ($\div 98\text{MPa}$)、支持体幅方向の $F-5$ 値は、 13Kg/mm^2 ($\div 127.4\text{MPa}$) であり、支持体の 100°C 、30分での熱収縮率は長手方向が 0.3% で、幅方向が 0.1% である。破断強度は長手方向が 20Kg/mm^2 ($\div 196\text{MPa}$) で、幅方向が 25Kg/mm^2 ($\div 245\text{MPa}$)、弾性率は 400Kg/mm^2 ($\div 3.9\text{GPa}$) である。

[バック第2層塗布液の調製]

- | | |
|---------------------------------|------------------|
| ・ポリオレフィン | 3.0部 |
| (ケミパールS-120、27質量%、三井化学(株)製) | |
| ・帯電防止剤(酸化スズ-酸化アンチモンの水分散物) | 2.0部 |
| (平均粒径: $0.1\mu\text{m}$ 、17質量%) | |
| ・コロイダルシリカ | 2.0部 |
| (スノーテックスC、20質量%、日産化学(株)製) | |
| ・エポキシ化合物 | 0.3部 |
| (ディナコールEX-614B、ナガセ化成(株)製) | |
| ・蒸留水 | 合計が100部になるよう調製した |

[バック第2層の形成]

バック第1層の上にバック第2層塗布液を乾燥層厚が $0.03\mu\text{m}$ になるよう塗布した後 170°C で30秒間乾燥して、バック第2層を形成した。

[光熱変換層の形成]

[光熱変換層用塗布液の調製]

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、光熱変換層用塗布液を調製した。

[光熱変換層用塗布液組成]

・赤外線吸収色素（光熱変換色素、表 3 に記載）	7. 6 部
・バインダー（表 3 に記載）	29. 3 部
・エクソンナフサ	5. 8 部
・N-メチルピロリドン（NMP）	1500 部
・メチルエチルケトン	360 部
・界面活性剤	0. 5 部
（「メガファック F-176PF」、大日本インキ化学工業社製、F 系界面活性剤）	

・下記組成のマット剤分散物	14. 1 部
（マット剤分散物の調製）	

平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の真球シリカ微粒子（日本触媒（株）製シーホスター KE-P 150）10 部、分散剤ポリマー（アクリル酸エステルスチレン共重合体ポリマー。ジョンソンポリマー（株）製ジュンクリル 611）2 部、メチルエチルケトン 16 部及び N-メチルピロリドン 64 部を混合し、これと直径 2mm のガラスビーズ 30 部を容量 200ml のポリエチレン製容器にいれてペイントシェーカー（東洋精機製）で 2 時間分散してシリカ微粒子の分散物を得た。

[支持体表面への光熱変換層の形成]

厚さ $75\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）の一方の表面上に、上記光熱変換層用塗布液をワイヤーバーを用いて塗布した後、塗布物を 120°C のオープン中で 2 分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層の波長 808nm における光学濃度を（株）島津製作所製 UV-分光光度計 UV-240 で測定したところ、 $OD = 1.03$ であった。層厚は

、走査型電子顕微鏡により光熱変換層の断面を観察したところ、平均で $0.3 \mu\text{m}$ であった。従って、光熱変換層の (OD/層厚) は 3.43 であった。

[画像形成層の形成]

[ブラック画像形成層用塗布液の調製]

下記の各成分を、ニーダーのミルに入れ、少量の溶剤を添加しつつ剪断力を加え、分散前処理を行った。その分散物に、更に溶剤を加えて、最終的に下記組成となるように調製し、サンドミル分散を 2 時間行い、顔料分散母液を得た。

[ブラック顔料分散母液組成]

組成 1

- ・ポリビニルブチラール 12.6 部
(「エスレック B BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)
- ・Pigment Black (ピグメントブラック) 7 (カーボンブラック
C. I. No. 77266) 4.5 部
(「三菱カーボンブラック #5」、三菱化学 (株) 製、PVC 黒度: 1)
- ・分散助剤 0.8 部
(「ソルスパス S-20000」、ICI (株) 製)
- ・n-プロピルアルコール 79.4 部

組成 2

- ・ポリビニルブチラール 12.6 部
(「エスレック B BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)
- ・Pigment Black (ピグメントブラック) 7 (カーボンブラック
C. I. No. 77266) 10.5 部
(「三菱カーボンブラック MA100」、三菱化学 (株) 製、PVC 黒度: 10)
- ・分散助剤 0.8 部
(「ソルスパス S-20000」、ICI (株) 製)
- ・n-プロピルアルコール 79.4 部

次に、下記の成分をスターラーで攪拌しながら混合して、ブラック画像形成層

用塗布液を調製した。

[ブラック画像形成層用塗布液組成]

- ・ 上記ブラック顔料分散母液 185.7部
 - 組成1：組成2＝70：30（部）
 - ・ ポリビニルブチラール 11.9部
 - （「エスレックB BL-SH」、積水化学工業（株）製）
 - ・ ワックス系化合物
 - （ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化（株）製） 1.7部
 - （ベヘン酸アミド「ダイヤモンドBM」、日本化成（株）製） 1.7部
 - （ラウリル酸アミド「ダイヤモンドY」、日本化成（株）製） 1.7部
 - （パルミチン酸アミド「ダイヤモンドKP」、日本化成（株）製） 1.7部
 - （エルカ酸アミド「ダイヤモンドL-200」、日本化成（株）製） 1.7部
 - （オレイン酸アミド「ダイヤモンドO-200」、日本化成（株）製） 1.7部
 - ・ ロジン 11.4部
 - （「KE-311」、荒川化学（株）製）
 - （成分：樹脂酸 80～97%；樹脂酸成分：アビエチン酸 30～40%、ネオアビエチン酸 10～20%、ジヒドロアビエチン酸 14%、テトラヒドロアビエチン酸 14%）
 - ・ 界面活性剤 2.1部
 - （「メガファックF-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製）
 - ・ 無機顔料 7.1部
 - （「MEK-ST」、30%メチルエチルケトン溶液、日産化学（株）社製）
 - ・ n-プロピルアルコール 1050部
 - ・ メチルエチルケトン 295部
- 得られたブラック画像形成層用塗布液中の粒子を、レーザー散乱方式の粒度分布測定器を用いて測定したところ、平均粒径0.25 μ mであり、1 μ m以上の粒子の割合は、0.5%であった。

[光熱変換層表面へのブラック画像形成層の形成]

前記光熱変換層の表面に、上記ブラック画像形成層用塗布液をワイヤーバーを用いて1分間塗布した後、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して、光熱変換層の上にブラック画像形成層を形成した。以上の工程により、支持体上に、光熱変換層及びブラック画像形成層が、この順で設けられた熱転写シート（以下、熱転写シートKと記す。同様に、イエロー画像形成層画像形成層も設けられたものを熱転写シートY、マゼンタ画像形成層が設けられたものを熱転写シートM、シアン画像形成層が設けられたものを熱転写シートCと記す）を作製した。

熱転写シートKのブラック画像形成層の光学濃度（光学濃度：OD）を、マクベス濃度計「TD-904」（Wフィルター）で測定したところ、 $OD = 0.91$ であった。また、ブラック画像形成層の層厚を測定したところ、平均で $0.60\mu\text{m}$ であった。

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で10g以上が好ましく、具体的には200g以上であった。

表面のスムースター値は23℃、55%RHで0.5~50mmHg（ $\div 0.0665 \sim 6.65\text{kPa}$ ）が好ましく、具体的には9.3mmHg（ $\div 1.24\text{kPa}$ ）であった。

表面の静止摩擦係数は0.2以下が好ましく、具体的には0.08であった。

表面エネルギーは 29mJ/m^2 であった。水の接触角は 94.8° であった。反射光学濃度は1.82であり、層厚が $0.60\mu\text{m}$ で、 $OD/\text{層厚}$ は3.03であった。

—熱転写シートYの作製—

上記熱転写シートKの作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のイエロー画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シートKの作製と同様にして、熱転写シートYを作製した。得られた熱転写シートYの画像形成層の層厚は、 $0.42\mu\text{m}$ であった。

[イエロー顔料分散母液組成]

イエロー顔料組成1：

- ・ポリビニルブチラール
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
7. 1部
- ・Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 180 (C. I. N
o. 21290)
12. 9部
- (「Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) P-HG」、ク
ラリアントジャパン(株)製)
0. 6部
- ・分散助剤
(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)
79. 4部
- ・n-プロピルアルコール
[イエロー顔料分散母液組成]
イエロー顔料組成2:
7. 1部
- ・ポリビニルブチラール
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
・Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 139 (C. I. N
o. 56298)
12. 9部
- (「Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) M2R 70」
、クラリアントジャパン(株)製)
0. 6部
- ・分散助剤
(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)
79. 4部
- ・n-プロピルアルコール
- [イエロー画像形成層用塗布液組成]
126部
- ・上記イエロー顔料分散母液
イエロー顔料組成1:イエロー顔料組成2=95:5(部)
4. 6部
- ・ポリビニルブチラール
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
・ワックス系化合物
(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製)
0. 7部
- (ベヘン酸アミド「ダイヤミッドBM」、日本化成(株)製)
0. 7部

(ラウリン酸アミド「ダイヤミッドY」、日本化成(株)製)	0.7部
(パルミチン酸アミド「ダイヤミットKP」、日本化成(株)製)	0.7部
(エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」、日本化成(株)製)	0.7部
(オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成(株)製)	0.7部
・ノニオン系界面活性剤	0.4部
(「ケミスタット1100」、三洋化成(株)製)	
・ロジン	2.4部
(「KE-311」、荒川化学(株)製)	
・界面活性剤	0.8部
(「メガファックF-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)	
・n-プロピルアルコール	793部
・メチルエチルケトン	198部

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で10g以上が好ましく、具体的には200g以上であった。

表面のスムースター値は23°C、55%RHで0.5~50mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65 \text{ kPa}$) が好ましく、具体的には2.3mmHg ($\div 0.31 \text{ kPa}$) であった。

表面の静止摩擦係数は0.2以下が好ましく、具体的には0.1であった。

表面エネルギーは24mJ/m²であった。水の接触角は108.1°であった。反射光学濃度は1.01であり、層厚が0.42μmで、OD/層厚は2.40であった。

—熱転写シートMの作製—

上記熱転写シートKの作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のマゼンタ画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シートKの作製と同様にして、熱転写シートMを作製した。得られた熱転写シートMの画像形成層の層厚は、0.38μmであった。

[マゼンタ顔料分散母液組成]

マゼンタ顔料組成 1 ;

- ・ポリビニルブチラール 12.6部
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化
点57℃)
- ・Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 1
5850:1) 15.0部
(「Symuler Brilliant Carmine (シムラブリリア
ントカーミン) 6B-229」、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・分散助剤 0.6部
(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 80.4部

[マゼンタ顔料分散母液組成]

マゼンタ顔料組成 2 ;

- ・ポリビニルブチラール 12.6部
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化
点57℃)
- ・Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 1
5850:1) 15.0部
(「Lionol Red (リオノールレッド) 6B-4290G」、東洋イ
ンキ製造(株)製)
- ・分散助剤 0.6部
(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 79.4部

[マゼンタ画像形成層用塗布液組成]

- ・上記マゼンタ顔料分散母液 163部
マゼンタ顔料組成 1 : マゼンタ顔料組成 2 = 95 : 5 (部)
- ・ポリビニルブチラール 4.0部
(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化

点 57°C)

・ワックス系化合物

(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製)	1.0部
(ベヘン酸アミド「ダイヤモンドBM」、日本化成(株)製)	1.0部
(ラウリン酸アミド「ダイヤモンドY」、日本化成(株)製)	1.0部
(バルミチン酸アミド「ダイヤモンドKP」、日本化成(株)製)	1.0部
(エルカ酸アミド「ダイヤモンドL-200」、日本化成(株)製)	1.0部
(オレイン酸アミド「ダイヤモンドO-200」、日本化成(株)製)	1.0部
	0.7部

・ノニオン系界面活性剤

(「ケミスタット1100」、三洋化成(株)製)	4.6部
-------------------------	------

・ロジン

(「KE-311」、荒川化学(株)製)	2.5部
---------------------	------

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート

(「NKEエステル A-TMMT」、新中村化学(株)製)	1.3部
------------------------------	------

・界面活性剤

(「メガファックF-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)	
---------------------------------------	--

・n-プロピルアルコール	848部
--------------	------

・メチルエチルケトン	246部
------------	------

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で10g以上が好ましく、具体的には200g以上であった。

表面のスースター値は23°C、55%RHで0.5~50mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65$ kPa) が好ましく、具体的には3.5mmHg ($\div 0.47$ kPa) であった。

表面の静止摩擦係数は0.2以下が好ましく、具体的には0.08であった。

表面エネルギーは25mJ/m²であった。水の接触角は98.8°であった。反射光学濃度は1.51であり、層厚が0.38μmで、OD/層厚は3.97であった。

—熱転写シートCの作製—

上記熱転写シートKの作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のシアン画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シートKの作製と同様にして、熱転写シートCを作製した。得られた熱転写シートCの画像形成層の層厚は、0.45 μ mであった。

[シアン顔料分散母液組成]

シアン顔料組成1：

- ・ポリビニルブチラール 12.6部
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
- ・Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:4 (C. I. No. 74160) 15.0部
(「Cyanine Blue (シアニンブルー) 700-10FG」、東洋インキ製造(株)製)

0.8部

・分散助剤

(「PW-36」、楠本化成(株)製)

110部

・n-プロピルアルコール

[シアン顔料分散母液組成]

シアン顔料組成2：

- ・ポリビニルブチラール 12.6部
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
- ・Pigment Blue (ピグメントブルー) 15 (C. I. No. 74160) 15.0部
(「Lionol Blue (リオノールブルー) 7027」、東洋インキ製造(株)製)

0.8部

・分散助剤

(「PW-36」、楠本化成(株)製)

110部

・n-プロピルアルコール

[シアン画像形成層用塗布液組成]

・ 上記シアン顔料分散母液

118部

シアン顔料組成1 : シアン顔料組成2 = 90 : 10 (部)

・ ポリビニルブチラール

5.2部

(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)

・ 無機顔料「MEK-ST」

1.3部

・ ワックス系化合物

1.0部

(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製)

1.0部

(ベヘン酸アミド「ダイヤミッドBM」、日本化成(株)製)

1.0部

(ラウリン酸アミド「ダイヤミッドY」、日本化成(株)製)

1.0部

(パルミチン酸アミド「ダイヤミッドKP」、日本化成(株)製)

1.0部

(エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」(日本化成(株)製))

1.0部

(オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成(株)製)

2.8部

・ ロジン

(「KE-311」、荒川化学(株)製)

1.7部

・ ペンタエリスリトールテトラアクリレート

(「NKエステル A-TMMT」、新中村化学(株)製)

1.7部

・ 界面活性剤

(「メガファックF-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)

)

890部

・ n-プロピルアルコール

247部

・ メチルエチルケトン

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で10g以上が好ましく、具体的には200g以上であった。

表面のスースター値は23°C、55%RHで0.5~50mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65$ kPa) が好ましく、具体的には7.0mmHg ($\div 0.93$ kPa) であった。

表面の静止摩擦係数は0.2以下が好ましく、具体的には0.08であった。

表面エネルギーは25mJ/m²であった。水の接触角は98.8°であった。
。反射光学濃度は1.59であり、層厚が0.45μmで、OD/層厚は3.0

3であった。

—受像シートの作製—

下記の組成のクッション層用塗布液及び受像層用塗布液を調製した。

1) クッション層用塗布液

・塩化ビニル—酢酸ビニル共重合体	20部
(主バインダー)	
(「MPR-TSL」、日信化学(株)製)	
・可塑剤	10部
(「パラブラックSG-40」、CP. HALL. COMPANY社製)	
・界面活性剤(フッ素系:塗布助剤)	0.5部
(「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)	
・帯電防止剤(4級アンモニウム塩)	0.3部
(「SAT-5 Supper(IC)」、日本純薬(株)製)	
・メチルエチルケトン	60部
・トルエン	10部
・N,N-ジメチルホルムアミド	3部

2) 受像層用塗布液

・ポリビニルブチラール	8部
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)	
・帯電防止剤	0.7部
(「サンスタット2012A」、三洋化成工業(株)製)	
・界面活性剤	0.1部
(「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)	
・n-プロピルアルコール	20部
・メタノール	20部
・1-メトキシ-2-プロパノール	50部

(受像層の形成)

小幅塗布機を用いて、白色PET支持体（「ルミラー#130E58」、東レ（株）製、厚み $130\mu\text{m}$ ）上に、上記のクッション層形成用塗布液を塗布し、塗布層を乾燥し、次に受像層用塗布液を塗布し、乾燥した。乾燥後のクッション層の層厚が約 $20\mu\text{m}$ 、受像層の層厚が約 $2\mu\text{m}$ となるように塗布量を調節した。白色PET支持体はボイド含有ポリエチレンテレフタレート層（厚み： $116\mu\text{m}$ 、空隙率：20%）とその両面に設けた酸化チタン含有ポリエチレンテレフタレート層（厚み： $7\mu\text{m}$ 、酸化チタン含有量：2%）との積層体（総厚み： $130\mu\text{m}$ 、比重：0.8）からなるボイド含有プラスチック支持体である。作製した材料は、ロール形態で巻き取り、1週間室温で保存後、下記のレーザー光による画像記録に用いた。

得られた受像層の物性は以下のものであった。

表面粗さ R_a が $0.4\sim 0.01\mu\text{m}$ が好ましく、具体的には $0.02\mu\text{m}$ であった。

。受像層の表面のうねりが $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、具体的には $1.2\mu\text{m}$ であった。

受像層の表面のスムースター値は 23°C 、55%RH で $0.5\sim 50\text{mmHg}$ ($\div 0.0665\sim 6.65\text{kPa}$) が好ましく、具体的には 0.8mmHg ($\div 0.11\text{kPa}$) であった。

受像層表面の静止摩擦係数は 0.8 以下が好ましく、具体的には 0.37 であった。

受像層表面の表面エネルギーは $29\text{mJ}/\text{m}^2$ であった。水の接触角は 87.0° であった。

—転写画像の形成—

画像形成システムは、図4記載のシステムで記録装置として Luxel FINALPROOF 5600 を用い、本システムの画像形成シーケンス及び本システムで用いる本紙転写方法により本紙への転写画像を得た。

直径 1mm の真空セクション孔 ($3\text{cm}\times 8\text{cm}$ のエリアに1個の面密度) が

開けられている直径 38 cm の回転ドラムに、上記で作製した受像シート (56 cm × 79 cm) を巻き付け、真空吸着させた。次いで、61 cm × 84 cm に切断した前記熱転写シート K (ブラック) を前記受像シートから均等にはみ出すように重ね、スクイーズローラーでスクイーズさせつつ、セクション孔に空気が吸引されるように密着、積層させた。セクション孔が塞がれた状態での減圧度は、1 気圧に対して -150 mmHg ($\approx 81.13 \text{ kPa}$) であった。前記ドラムを回転させ、ドラム上での積層体の表面に、外側から波長 808 nm の半導体レーザー光を、光熱変換層の表面で 7 μm のスポットになるように集光し、回転ドラムの回転方向 (主走査方向) に対して、直角方向に移動させながら (副走査)、積層体へレーザー画像 (画線) 記録を行った。レーザー照射条件は、以下の通りである。また、本実施例で使用したレーザービームは、主走査方向に 5 列、副走査方向に 3 列の平行四辺形からなるマルチビーム 2 次元配列からなるレーザービームを使用した。

レーザーパワー 110 mW

ドラム回転数 500 rpm

副走査ピッチ 6.35 μm

環境温湿度 18°C 30%, 23°C 50%, 26°C 60% の 3 条件

露光ドラムの直径は 360 mm 以上が好ましく、具体的には 380 mm のものを用いた。

なお、画像サイズは 515 mm × 728 mm、解像度は 2600 dpi である。

。

前記レーザー記録が終了した積層体を、ドラムから取り外し、熱転写シート K を受像シートから手で引き剥がしたところ、熱転写シート K の画像形成層の光照射領域のみが、熱転写シート K から受像シートに転写されているのが確認された。

。

上記と同様にして、前記熱転写シート Y、熱転写シート M、及び熱転写シート C の各熱転写シートから、受像シート上に画像を転写した。転写された 4 色の画像を、記録紙に更に転写し、多色の画像を形成したところ、異なる温湿度条件下において、マルチビーム 2 次元配列であるレーザー光により、高エネルギーでレ

レーザー記録した場合も、画質が良好であり、安定した転写濃度を有する多色画像を形成することができた。

本紙への転写は挿入台の材質のポリエチレンテレフタレートに対する動摩擦係数が0.1～0.7である、搬送速度が15～50mm/secである熱転写装置を用いた。熱転写装置の熱ロール材質のビッカース硬度は10ないし100が好ましく、具体的にはビッカース硬度が70を用いた。

得られた画像は3つの環境温湿度とも良好であった。

このようなシステム構成における熱転写シートと受像シートからなる画像形成材料の評価を以下のように行った。

- ・光熱変換層の変形率

熱転写シートCについて上記条件下、23℃、50RHの環境条件でレーザー光照射したときの変形率を数式(1)を用いて測定した。

- ・熱転写シートの感度および感度変動

感度は線幅の値より算出した。具体的には、光学顕微鏡によりレーザー照射部が線状に記録された転写画像の線画部の記録線幅dを測定し、以下の式から感度を求めた。

記録環境(温湿度)における変動は、26℃60%の感度－18℃30%の感度の差で算出した。

$$\text{感度} = (\text{レーザーパワー}) / (\text{線幅} \times \text{ドラム回転速度})$$

- ・転写抜け

記録画像を目視で評価した。

以上の結果を表3に示した。

表 3

	光熱変換層 バインダー	光熱変換層 色素	変形率 (%)	感度変動 (mJ/cm ²)	転写抜 け
実施例 3-1	(6)	(I' -11)	200	25	なし
実施例 3-2	(6)	(I' -19)	550	19	なし
比較例 3-1	バイロン 200	NK2014	105	85	あり

表 3 中、バインダー樹脂の欄の番号は、一般式 (I) の連結基 R の前記例示の番号である。実施例 3-1 及び 3-2 に用いたポリアミドイミド樹脂は、東洋紡 (株) 製、商品名「パイロマックス HR-11NN」であり、質量平均分子量 15000 である。

NK2014 (日本感光色素 (株) 製)

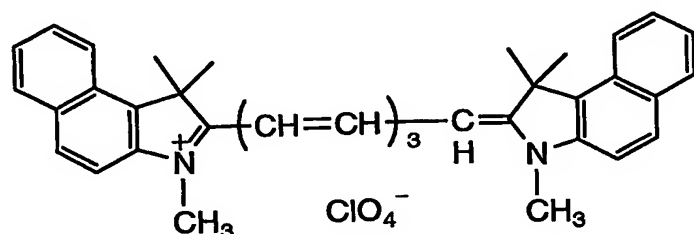


表 3 に示される結果より、光熱変換層にバインダーとして一般式 (I) で表されるポリアミドイミドを用い、光熱変換物質として一般式 (I') で表される化合物を用い、かつ光熱変換層の変形率が 150% を超える本発明の多色画像形成材料は、異なる温湿度下で記録した場合にも感度変動が少なく、転写抜けもないことが明かである。

実施例 4-1

—熱転写シート K (ブラック) の作製—

[バック層の形成]

[バック第1層塗布液の調製]

- ・ アクリル樹脂の水分散液 2 部
(ジュリマーET410、固形分20質量%、日本純薬(株)製)
- ・ 帯電防止剤(酸化スズ-酸化アンチモンの水分散物) 7.0 部
(平均粒径: 0.1 μm 、17質量%)
- ・ ポリオキシエチレンフェニルエーテル 0.1 部
- ・ メラミン化合物 0.3 部
(スミチックスレジンM-3、住友化学工業(株)製)
- ・ 蒸留水 合計が100部に
なるよう調製した

[バック第1層の形成]

厚さ75 μm の2軸延伸したポリエチレンテレフタレート支持体(両面のRaは0.01 μm)の一方の面(裏面)にコロナ処理を施し、バック第1層塗布液を乾燥層厚みが0.03 μm になるよう塗布した後180°Cで30秒間乾燥して、バック第1層を形成した。支持体の長手方向のヤング率は450 Kg/mm²(\div 4.4 GPa)で、幅方向のヤング率は500 Kg/mm²(\div 4.9 GPa)である。支持体の長手方向のF-5値は、10 Kg/mm²(\div 98 MPa)、支持体幅方向のF-5値は、13 Kg/mm²(\div 127.4 MPa)であり、支持体の100°C、30分での熱収縮率は長手方向が0.3%で、幅方向が0.1%である。破断強度は長手方向が20 Kg/mm²(\div 196 MPa)で、幅方向が25 Kg/mm²(\div 245 MPa)、弾性率は400 Kg/mm²(\div 3.9 GPa)である。

[バック第2層塗布液の調製]

- ・ ポリオレフィン 3.0 部
(ケミパールS-120、27質量%、三井化学(株)製)
- ・ 帯電防止剤(酸化スズ-酸化アンチモンの水分散物) 2.0 部
(平均粒径: 0.1 μm 、17質量%)
- ・ コロイダルシリカ 2.0 部
(スノーテックスC、20質量%、日産化学(株)製)

・エポキシ化合物

(ディナコール EX-614B、ナガセ化成(株)製)

合計が100部に

なるよう調製した

・蒸留水

[バック第2層の形成]

バック第1層の上にバック第2層塗布液を乾燥層厚が $0.03\mu\text{m}$ になるよう塗布した後 170°C で30秒間乾燥して、バック第2層を形成した。

1) 光熱変換層用塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、光熱変換層用塗布液を調製した。

[光熱変換層用塗布液組成]

・赤外線吸収色素

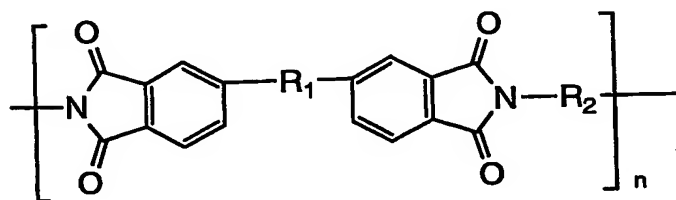
10部

(「NK-2919」、(株)林原生物化学研究所製、前記一般式(I)で表される構造を有するシアニン系色素(一般式(I)中、Zがナフタレン環、Tが $-\text{CH}_2-$ 、Lが $=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、Mが $-(\text{CH}_2)_4-$ 、Xが N H_4 である)

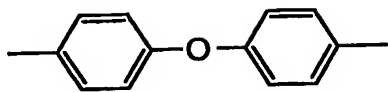
・下記構造のポリイミド樹脂

4部

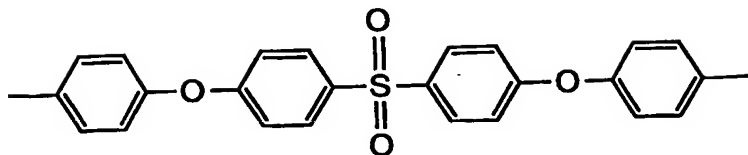
(「リカコートSN20」、新日本理化(株)製、熱分解温度: 510°C)



(式中、 R_1 は SO_2 を示す。 R_2 は



又は



を示す。)

- | | |
|-----------------------------------|-----------|
| ・ N-メチル-2-ピロリドン (三菱化学 (株) 製) | 1 9 0 0 部 |
| ・ メチルエチルケトン | 3 0 0 部 |
| ・ マット剤 (シーホスターKEP 150、日本触媒 (株) 製) | 2 部 |
| ・ 界面活性剤 | 1 部 |
| (「メガファックF 176p」、大日本インキ化学工業 (株) 製) | |

2) 支持体表面への光熱変換層の形成 厚さ75 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) の一方の表面上に、上記光熱変換層用塗布液をワイヤーバーを用いて塗布した後、塗布物を120 $^{\circ}\text{C}$ のオープン中で2分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層の波長808 nmにおける光学濃度を島津社製UV-分光光度計UV-240で測定したところ、OD=1.03であった。層厚は、走査型電子顕微鏡により光熱変換層の断面を観察したところ、平均で0.3 μm であった。

3) ブラック画像形成層用塗布液の調製 下記の各成分を、ニーダーのミルに入れ、少量の溶剤を添加しつつ剪断力を加え、分散前処理を行った。その分散物に、更に溶剤を加えて、最終的に下記組成となるように調製し、サンドミル分散を2時間行い、顔料分散母液を得た。

[ブラック顔料分散母液組成]

組成1

- ・ ポリビニルブチラール

1 2 . 6 部

- (「エスレック B BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)
 ・ Pigment Black (ピグメントブラック) 7 (カーボンブラック
 C. I. No. 77266) 4.5 部 (
 「三菱カーボンブラック #5」、三菱化学 (株) 製、PVC 黒度: 1)
 ・分散助剤 0.8 部
 (「ソルスパス S-20000」、ICI (株) 製)
 ・ n-プロピルアルコール 79.4 部

組成 2

- ・ポリビニルブチラール 12.6 部
 (「エスレック B BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)
 ・ Pigment Black (ピグメントブラック) 7 (カーボンブラック
 C. I. No. 77266) 10.5 部 (
 「三菱カーボンブラック MA100」、三菱化学 (株) 製、PVC 黒度: 10
)
 ・分散助剤 0.8 部
 (「ソルスパス S-20000」、ICI (株) 製)
 ・ n-プロピルアルコール 79.4 部

次に、下記の成分をスターラーで攪拌しながら混合して、ブラック画像形成層用塗布液を調製した。

[ブラック画像形成層用塗布液組成]

- ・上記ブラック顔料分散母液 185.7 部

組成 1 : 組成 2 = 70 : 30 (部)

- ・ポリビニルブチラール 11.9 部
 (「エスレック B BL-SH」、積水化学工業 (株) 製)
 ・ワックス系化合物
 (ステアリン酸アミド「ニュートロン 2」、日本精化 (株) 製) 1.7 部
 (ベヘン酸アミド「ダイヤミッド BM」、日本化成 (株) 製) 1.7 部
 (ラウリル酸アミド「ダイヤミッド Y」、日本化成 (株) 製) 1.7 部
 (パルミチン酸アミド「ダイヤミッド KP」、日本化成 (株) 製) 1.7 部

(エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」、日本化成(株)製) 1. 7部
 (オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成(株)製) 1. 7部
 ・ロジン 11. 4部

(「KE-311」、荒川化学(株)製) (成分: 樹脂酸 80~97%; 樹脂酸
 成分: アビエチン酸 30~40%、ネオアビエチン酸 10~20%、ジヒドロアビエチ
 ン酸 14%、テトラヒドロアビエチン酸 14%)

・界面活性剤 2. 1部
 (「メガファックF-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製
)

・無機顔料 7. 1部
 (「MEK-ST」、30%メチルエチルケトン溶液、日産化学(株)社製)
 ・n-プロピルアルコール 1050部
 ・メチルエチルケトン 295部

得られたブラック画像形成層用塗布液中の粒子を、レーザー散乱方式の粒度分布
 測定器を用いて測定したところ、平均粒径0.25 μ mであり、1 μ m以上の粒
 子の割合は、0.5%であった。

4) 光熱変換層表面へのブラック画像形成層の形成 前記光熱変換層の表面に、
 上記ブラック画像形成層用塗布液をワイヤーバーを用いて1分間塗布した後、塗
 布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して、光熱変換層の上にブラック画像
 形成層を形成した。以上の工程により、支持体上に、光熱変換層及びブラック画
 像形成層が、この順で設けられた熱転写シート(以下、熱転写シートKと記す。
 同様に、イエロー画像形成層画像形成層も設けられたものを熱転写シートY、マ
 センタ画像形成層が設けられたものを熱転写シートM、シアン画像形成層が設け
 られたものを熱転写シートCと記す)を作製した。

熱転写シートKのブラック画像形成層の透過濃度(透過光学濃度)を、マクベス
 濃度計「TD-904」(Wフィルター)で測定したところ、0.91であった
 。また、ブラック画像形成層の層厚を測定したところ、平均で0.60 μ mであ
 った。

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で10g以上が好ましく、具体的には200g以上であった。

表面のスムースター値は23°C、55%RHで0.5~50mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65$ kPa) が好ましく、具体的には9.3mmHg ($\div 1.24$ kPa) であった。
表面の静止摩擦係数は0.2以下が好ましく、具体的には0.08であった。

—熱転写シートYの作製—

上記熱転写シートKの作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のイエロー画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シートKの作製と同様にして、熱転写シートYを作製した。得られた熱転写シートYの画像形成層の層厚は、0.42 μ mであった。

[イエロー顔料分散母液組成]

イエロー顔料組成1:

- ・ポリビニルブチラール 7.1部
- (「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
- ・Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 180 (C. I. N 12.9部
- o. 21290)
- (「Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) P-HG」、ク
- リアントジャパン(株)製) 0.6部
- ・分散助剤
- (「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製) 79.4部
- ・n-プロピルアルコール

[イエロー顔料分散母液組成] イエロー顔料組成2:

- ・ポリビニルブチラール 7.1部
- (「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
- ・Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 139 (C. I. N 12.9部
- o. 56298)
- (「Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) M2R 70」

、クラリアントジャパン（株）製）	
・分散助剤	0.6部
（「ソルスパスS-20000」、ICI（株）製）	
・n-プロピルアルコール	79.4部
[イエロー画像形成層用塗布液組成]	
・上記イエロー顔料分散母液	126部
イエロー顔料組成1：イエロー顔料組成2 = 95：5（部）	
・ポリビニルブチラール	4.6部
（「エスレックB BL-SH」、積水化学工業（株）製）	
・ワックス系化合物	
（ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化（株）製）	0.7部
（ベヘン酸アミド「ダイヤミッドBM」、日本化成（株）製）	0.7部
（ラウリン酸アミド「ダイヤミッドY」、日本化成（株）製）	0.7部
（パルミチン酸アミド「ダイヤミットKP」、日本化成（株）製）	0.7部
（エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」、日本化成（株）製）	0.7部
（オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成（株）製）	0.7部
・ノニオン系界面活性剤	0.4部
（「ケミスタット1100」、三洋化成（株）製）	
・ロジン	2.4部
（「KE-311」、荒川化学（株）製）（成分：樹脂酸 80～97%；樹脂酸	
成分：アビエチン酸 30～40%、ネオアビエチン酸 10～20%、ジヒドロアビエチン酸 14%、テトラヒドロアビエチン酸 14%）	
・界面活性剤	0.8部
（「メガファックF-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製	
）	
・n-プロピルアルコール	793部
・メチルエチルケトン	198部

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で10g以上が好ましく、具体的には200g以上であった。

表面のスムースター値は23°C、55%RHで0.5~50mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65 \text{ kPa}$) が好ましく、具体的には2.3mmHg ($\div 0.31 \text{ kPa}$) であった。

表面の静止摩擦係数は0.2以下が好ましく、具体的には0.1であった。

ー熱転写シートMの作製ー

上記熱転写シートKの作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のマゼンタ画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シートKの作製と同様にして、熱転写シートMを作製した。得られた熱転写シートMの画像形成層の層厚は、0.38 μm であった。

[マゼンタ顔料分散母液組成]

マゼンタ顔料組成1；

・ポリビニルブチラール

12.6部

(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化点57°C)

・Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 15850:1)

15.0部

(「Symuler Brilliant Carmine (シムラブリリアントカーミン) 6B-229」、大日本インキ化学工業(株)製)

・分散助剤

0.6部

(「ソルスパースS-20000」、ICI(株)製)

・n-プロピルアルコール

80.4部

[マゼンタ顔料分散母液組成]

マゼンタ顔料組成2；

・ポリビニルブチラール

12.6部

(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化点57°C)

・Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 1

5850 : 1)

15.0部

(「Lionol Red (リオノールレッド) 6B-4290G」、東洋インキ製造(株)製)

・分散助剤

0.6部

(「ソルスパスS-20000」、ICI(株)製)

・n-プロピルアルコール

79.4部

[マゼンタ画像形成層用塗布液組成]

・上記マゼンタ顔料分散母液

163部

マゼンタ顔料組成1 : マゼンタ顔料組成2 = 95 : 5 (部)

4.0部

・ポリビニルブチラール

(「デンカブチラール#2000-L」、電気化学工業(株)製、ピカット軟化点57℃)

・ワックス系化合物

(ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製) 1.0部

(ベヘン酸アミド「ダイヤミッドBM」、日本化成(株)製) 1.0部

(ラウリン酸アミド「ダイヤミッドY」、日本化成(株)製) 1.0部

(パルミチン酸アミド「ダイヤミッドKP」、日本化成(株)製) 1.0部

(エルカ酸アミド「ダイヤミッドL-200」、日本化成(株)製) 1.0部

(オレイン酸アミド「ダイヤミッドO-200」、日本化成(株)製) 1.0部

・ノニオン系界面活性剤 0.7部

(「ケミスタット1100」、三洋化成(株)製)

4.6部

・ロジン

(「KE-311」、荒川化学(株)製) (成分：樹脂酸 80~97% ; 樹脂酸成分アビエチン酸 30~40%、ネオアビエチン酸 10~20%ジヒドロアビエチン酸 14%、テトラヒドロアビエチン酸 14%)

2.5部

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート

(「NKEステル A-TMMT」、新中村化学(株)製)

1.3部

・界面活性剤

(「メガファック F-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)

- ・ n-プロピルアルコール 848部
- ・ メチルエチルケトン 246部

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で10g以上が好ましく、具体的には200g以上であった。

表面のスムースター値は23°C、55%RHで0.5~50mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65 \text{ kPa}$) が好ましく、具体的には3.5mmHg ($\div 0.47 \text{ kPa}$) であった。

表面の静止摩擦係数は0.2以下が好ましく、具体的には0.08であった。

—熱転写シートCの作製—

上記熱転写シートKの作製において、ブラック画像形成層用塗布液の代わりに、下記組成のシアン画像形成層用塗布液を用いた以外は、熱転写シートKの作製と同様にして、熱転写シートCを作製した。得られた熱転写シートCの画像形成層の層厚は、0.45 μm であった。

[シアン顔料分散母液組成]

シアン顔料組成1:

- ・ ポリビニルブチラール 12.6部
- (「エスレック B BL-SH」、積水化学工業(株)製)
- ・ Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:4 (C. I. No. 74160) 15.0部
- (「Cyanine Blue (シアニンブルー) 700-10FG」、東洋インキ製造(株)製)
- ・ 分散助剤 0.8部
- (「PW-36」、楠本化成(株)製)
- ・ n-プロピルアルコール 110部

[シアン顔料分散母液組成]

シアン顔料組成2:

- ・ポリビニルブチラール
(「エスレック B BL-SH」、積水化学工業(株)製)
12.6部
- ・Pigment Blue (ピグメントブルー) 15 (C. I. No. 74
160)
15.0部
- (「Lionol Blue (リオノールブルー) 7027」、東洋インキ製
造(株)製)
0.8部
- ・分散助剤
(「PW-36」、楠本化成(株)製)
110部
- ・n-プロピルアルコール
110部
- [シアン画像形成層用塗布液組成]
- ・上記シアン顔料分散母液
118部
- シアン顔料組成1 : シアン顔料組成2 = 90 : 10 (部)
5.2部
- ・ポリビニルブチラール
(「エスレック B BL-SH」、積水化学工業(株)製)
1.3部
- ・無機顔料「MEK-ST」
1.0部
- ・ワックス系化合物
1.0部
- (ステアリン酸アミド「ニュートロン2」、日本精化(株)製)
1.0部
- (ベヘン酸アミド「ダイヤモンドBM」、日本化成(株)製)
1.0部
- (ラウリン酸アミド「ダイヤモンドY」、日本化成(株)製)
1.0部
- (パルミチン酸アミド「ダイヤモンドKP」、日本化成(株)製)
1.0部
- (エルカ酸アミド「ダイヤモンドL-200」(日本化成(株)製)
1.0部
- (オレイン酸アミド「ダイヤモンドO-200」、日本化成(株)製)
1.0部
- ・ロジン
2.8部
- (「KE-311」、荒川化学(株)製) (成分：樹脂酸 80~97% ; 樹脂酸
成分：アビエチン酸 30~40%、ネオアビエチン酸 10~20%、ジヒドロアビエチ
ン酸 14%、テトラヒドロアビエチン酸 14%)
1.7部
- ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート
(「NKエステル A-TMMT」、新中村化学(株)製)

・界面活性剤

(「メガファック F-176PF」、固形分 20%、大日本インキ化学工業社製)

・n-プロピルアルコール

890 部

・メチルエチルケトン

247 部

得られた画像形成層の物性は以下のものであった。

画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で 10 g 以上が好ましく、具体的には 200 g 以上であった。

表面のスムースター値は 23°C、55%RH で 0.5~50 mmHg ($\div 0.0665 \sim 6.65$ kPa) が好ましく、具体的には 7.0 mmHg ($\div 0.93$ kPa) であった。

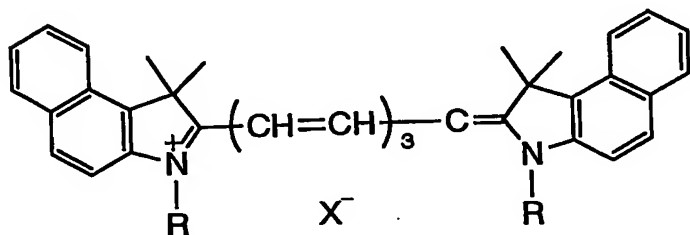
表面の静止摩擦係数は 0.2 以下が好ましく、具体的には 0.08 であった。

実施例 4-2

実施例 4-1 において、光熱変換層用塗布液のポリイミド樹脂をポリアミドイミド樹脂 (パイロマックス HR 11NN、東洋紡績 (株) 製) に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして熱転写シートを作製した。

比較例 4-1

実施例 4-1 において、光熱変換層用塗布液の赤外線吸収色素を下記式で表される構造のシアニン系色素 (NK-2014、日本感光色素 (株)) に代えたこと以外は、実施例 4-1 と同様にして熱転写シートを作製した。



(式中、R は CH₃、X⁻ は ClO₄⁻を示す。)

比較例 4-2

実施例 4-2 において、光熱変換層用塗布液の赤外線吸収色素を上記式で表される構造のシアニン系色素（NK-2014、（株）林原生物化学研究所製）に代えたこと以外は、実施例 4-2 と同様にして熱転写シートを作製した。

- 受像シートの作製 -

下記の組成のクッション層用塗布液及び受像層用塗布液を調製した。

1) クッション層用塗布液

・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (主バインダー) (「MPR-TSL」、日信化学(株)製)	20部
・可塑剤 (「パラプレックスG-40」、CP. HALL. COMPANY社製)	10部
・界面活性剤(フッ素系: 塗布助剤) (「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)	0.5部
・帯電防止剤(4級アンモニウム塩) (「SAT-5 Supper(IC)」、日本純薬(株)製)	0.3部
・メチルエチルケトン	60部
・トルエン	10部
・N,N-ジメチルホルムアミド	3部

2) 受像層用塗布液

・ポリビニルブチラール (「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)	8部
・帯電防止剤 (「サンスタット2012A」、三洋化成工業(株)製)	0.7部
・界面活性剤 (「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)	0.1部
・n-プロピルアルコール	20部
・メタノール	20部
・1-メトキシ-2-プロパノール	50部

小幅塗布機を用いて、白色PET支持体（「ルミラー#130E58」、東レ（株）製、厚み $130\mu\text{m}$ ）上に、上記のクッション層形成用塗布液を塗布し、塗布層を乾燥し、次に受像層用塗布液を塗布し、乾燥した。乾燥後のクッション層の層厚が約 $20\mu\text{m}$ 、受像層の層厚が約 $2\mu\text{m}$ となるように塗布量を調節した。白色PET支持体はボイド含有ポリエチレンテレフタレート層（厚み： $116\mu\text{m}$ 、空隙率：20%）とその両面に設けた酸化チタン含有ポリエチレンテレフタレート層（厚み： $7\mu\text{m}$ 、酸化チタン含有量：2%）との積層体（総厚み： $130\mu\text{m}$ 、比重：0.8）からなるボイド含有プラスチック支持体である。作製した材料は、ロール形態で巻き取り、1週間室温で保存後、下記のレーザー光による画像記録に用いた。

得られた受像層の物性は以下のものであった。

表面粗さ R_a が $0.4\sim 0.01\mu\text{m}$ が好ましく、具体的には $0.02\mu\text{m}$ であった。

受像層の表面のうねりが $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、具体的には $1.2\mu\text{m}$ であった。

受像層の表面のスースター値は 23°C 、55%RH で $0.5\sim 50\text{mmHg}$ ($\div 0.0665\sim 6.65\text{kPa}$) が好ましく、具体的には 0.8mmHg ($\div 0.11\text{kPa}$) であった。

受像層表面の静止摩擦係数は 0.8 以下が好ましく、具体的には 0.37 であった。

—転写画像の形成—

直径 1mm の真空セクション孔（ $3\text{cm}\times 8\text{cm}$ のエリアに 1 個の面密度）が開けられている直径 38cm の回転ドラムに、上記で作製した受像シート（ $56\text{cm}\times 79\text{cm}$ ）を巻き付け、真空吸着させた。次いで、 $61\text{cm}\times 84\text{cm}$ に切断した前記熱転写シート K（ブラック）を前記受像シートから均等にはみ出すように重ね、スクイーズローラーでスクイーズさせつつ、セクション孔に空気が吸引されるように密着、積層させた。セクション孔が塞がれた状態での減圧度は、1気圧に対して -150mmHg ($\div 81.13\text{kPa}$) であった。前記ドラ

ムを回転させ、ドラム上での積層体の表面に、外側から波長 808 nm の半導体レーザー光を、光熱変換層の表面で 7 μ m のスポットになるように集光し、回転ドラムの回転方向（主走査方向）に対して、直角方向に移動させながら（副走査）、積層体へレーザー画像（画線）記録を行った。レーザー照射条件は、以下の通りである。また、本実施例で使用したレーザービームは、主走査方向に 5 列、副走査方向に 3 列の平行四辺形からなるマルチビーム 2 次元配列からなるレーザービームを使用した。

レーザーパワー 217 mJ / m²

環境温湿度 23 °C 50 %

露光ドラムの直径は 360 mm 以上が好ましく、具体的には 380 mm のものを用いた。

なお、画像サイズは 515 mm × 728 mm、解像度は 2438 dpi である。

前記レーザー記録が終了した積層体を、ドラムから取り外し、熱転写シート K を受像シートから手で引き剥がしたところ、熱転写シート K の画像形成層の光照射領域のみが、熱転写シート K から受像シートに転写されているのが確認された。

上記と同様にして、前記熱転写シート Y、熱転写シート M、及び熱転写シート C の各熱転写シートから、受像シート上に画像を転写した。転写された 4 色の画像を、記録紙に更に転写し、多色の画像を形成したところ、異なる温湿度条件下において、マルチビーム 2 次元配列であるレーザー光により、高エネルギーでレーザー記録した場合も、画質が良好であり、安定した転写濃度を有する多色画像を形成することができた。

本紙への転写は挿入台の材質のポリエチレンテレフタレートに対する動摩擦係数が 0.1 ~ 0.7 である、搬送速度が 15 ~ 50 mm / sec である熱転写装置を用いた。熱転写装置の熱ロール材質のビッカース硬度は 10 ないし 100 が好ましく、具体的にはビッカース硬度が 70 を用いた。

< 反射スペクトルの測定 >

受像シートに記録した転写画像をさらに特菱アート紙ヘラミネーター（CA 6

00T、富士写真フィルム（株）製）を用いて転写させた後、分光光度計（UV2100、島津製作所（株）製）を用いて反射スペクトルを測定した（記録後）。レーザー光を照射して画像記録を行うことなく、上記ラミネーターを用いて各色の画像形成層をそのまま受像シートに転写し、次に受像シートに転写された画像形成層を特菱アート紙へ転写し、上記と同様にして反射スペクトルを測定した（記録前）。可視光領域で記録前後の反射率の差が最大となるシアン色（460nm）における反射率（%）を表4に示した。

<色差の測定>

曝光前の色度値は、レーザー光を照射して画像記録した後の転写画像を特菱アート紙へ転写してからX-rite 938（X-rite社製）を用いて測定した。曝光後の色度値は、上記特菱アート紙へ転写した画像に30000Luxの光源を色度値の変化がなくなるまで当てた後、上記と同様にして測定した。上記と同じく、色差が顕著に表れるシアン色について、曝光前の色度値と曝光後の色度値から色差を計算した。その結果を表1に示した。

<目視検査>

レーザー光を照射して画像記録した後の画像を特菱アート紙へ転写し、特菱アート紙に転写された画像の半分を光を透過しないシートで覆い、他の半部分を露出させた状態で30000Luxの光源に0.5時間曝した後、シートで覆われた部分と露出していて曝光された部分の境目がわかるか否か目視で観察した。その結果を表4に記号（○、×）で示した。

○：境目がわからない。

×：境目がわる。

表 4

	記録前(a)	記録後(b)	$\Delta(a - b)$	色差	目視
実施例 4-1	89.2%	84.1%	5.1	0.8	○
実施例 4-2	89.6%	83.0%	6.6	1.1	○
比較例 4-1	88.4%	77.1%	11.3	3.3	×
比較例 4-2	88.9%	76.6%	12.3	3.5	×

表 4 に示される結果より、本発明の多色画像形成材料から形成され、本紙に転写された画像は、耐光性に優れることが分かる。

産業上の利用可能性

本発明において開発したブルーフ製品は薄膜転写技術を基本に、レーザー熱転写系での新たな問題点をクリアーし、さらに高画質のものにするため、前述の種々の技術を盛り込んだ薄膜熱転写方式にてシャープな網点を実現し、本紙転写・実網点出力・顔料タイプ・B2サイズの画像形成材料、出力機および高品位CMSソフトからなるDDCP用レーザー熱転写記録システムを開発することが出来た。このように、本発明では、解像力の高い材料の能力を十分に発揮できるようなシステム構成を実現できた。具体的には、CTP時代のフィルムレスに対応し校正刷りやアナログ式カラーブルーフから代わるコントラクトブルーフを提供でき、このブルーフは顧客の承認を得るための印刷物やアナログ式カラーブルーフと一致した色再現性を再現できる。印刷インクと同じ顔料系色材を使用し、本紙への転写が可能であり、モワレ等のないDDCPシステムを提供できる。また本発明によれば本紙転写が可能であり、印刷インクと同じ顔料系色材を使用し、印刷物近似性の高い大サイズ(A2/B2以上)デジタルダイレクトカラーブルーフシステムを提供できる。本発明はレーザー薄膜熱転写方式を用い、顔料色材を使用し、実網点記録を行って本紙転写できる方式である。

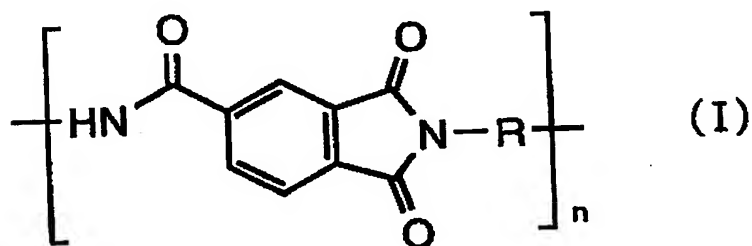
さらに、光熱変換層塗布液の経時安定性に優れ、かつ熱転写シートの感度および耐光性にも優れ、異なる温湿度条件下において、マルチビーム２次元配列であるレーザー光により、高エネルギーでレーザー記録した場合も、熱転写シート上に記録後の光熱変換層が画像形成層とともに受像シート側へ転写されて生じる膜カブリの記録故障が起こらず、従って画質が良好であり、安定した転写濃度の画像を受像シート上に形成し得る、多色画像形成材料を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 受像層を有する受像シートと、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有する少なくとも4種類の熱転写シートとからなり、各熱転写シートの画像形成層と前記受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、レーザー光を照射して、画像形成層のレーザー光照射領域を受像シートの受像層上へ転写して画像記録するための多色画像形成材料であって、

該光熱変換層のバインダーとしてポリアミドイミドを含有することを特徴とする多色画像形成材料。

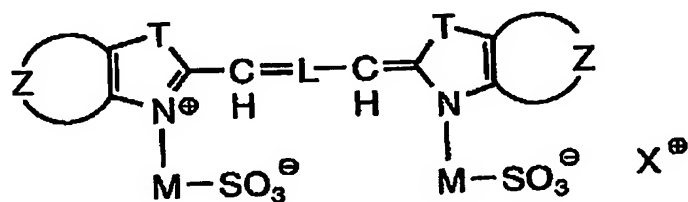
2. バインダーとして下記一般式(I)で表されるポリアミドイミドが用いられていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多色画像形成材料。



(一般式(I)中、Rは2価の連結基を表す。)

3. 光熱変換層に光熱変換物質として下記一般式(I')で表される色素が用いられていることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の多色画像形成材料。

一般式(I')



(一般式(I')中：

Zは、ベンゼン環、ナフタレン環又は複素芳香族環を形成するための原子団を

表す。

Tは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)(R^3)-$ 、
または $-C(R^4)=C(R^5)-$ を表す。ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それ
ぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 R^4 および R^5
は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アル
コキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アシル基、アシルアミノ基、カ
ルバモイル基、スルファモイル基、またはスルホンアミド基を表す。

Lは、5個または7個のメチン基が共役二重結合によって連結されて生じる3
価の連結基を表す。

Mは、2価の連結基を表す。

X^+ は、陽イオンを表す。）

4. ポリアミドイミドのガラス転移温度が 260°C 以上であることを特徴とす
る請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の多色画像形成材料。

5. ポリアミドイミドのTGA法で測定される5%質量減少温度が、 400°C
以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の多色
画像形成材料。

6. レーザー顕微鏡により観察した光熱変換層におけるレーザー光照射領域の
変形の大きさ（変形率）が、下記数式（1）で算出される値として、150%以
上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の多色画
像形成材料。

$$\text{数式(1): 変形率} = \{ (a+b) / (b) \} \times 100$$

a: 光熱変換層記録部の光記録後の増加した断面積

b: 光熱変換層記録部の光記録前の断面積

7. 光熱変換層バインダーの凝集エネルギー密度が27以上であることを特徴
とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の多色画像形成材料。

8. 光熱変換層の光学濃度(OD)と層厚(μm)の比(OD/層厚)が、0
.57以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載
の多色画像形成材料。

9. 支持体上に少なくとも受像層を有する受像シートと、支持体上に少なくとも

も光熱変換層と画像形成層とを有する少なくとも4種類の熱転写シートとからなり、各熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、レーザー光を照射して、画像形成層のレーザー光照射領域を受像シートの受像層上へ転写して画像記録する多色画像形成材料であって、

レーザー光が照射され画像記録が行われる前の熱転写シートの画像形成層の反射率と、レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の反射率との可視光領域における差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ10%以下であることを特徴とする多色画像形成材料。

10. 支持体上に少なくとも受像層を有する受像シートと、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層とを有する少なくとも4種類の熱転写シートとからなり、各熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを対向して重ね合わせ、レーザー光を照射して、画像形成層のレーザー光照射領域を受像シートの受像層上へ転写して画像記録する多色画像形成材料であって、

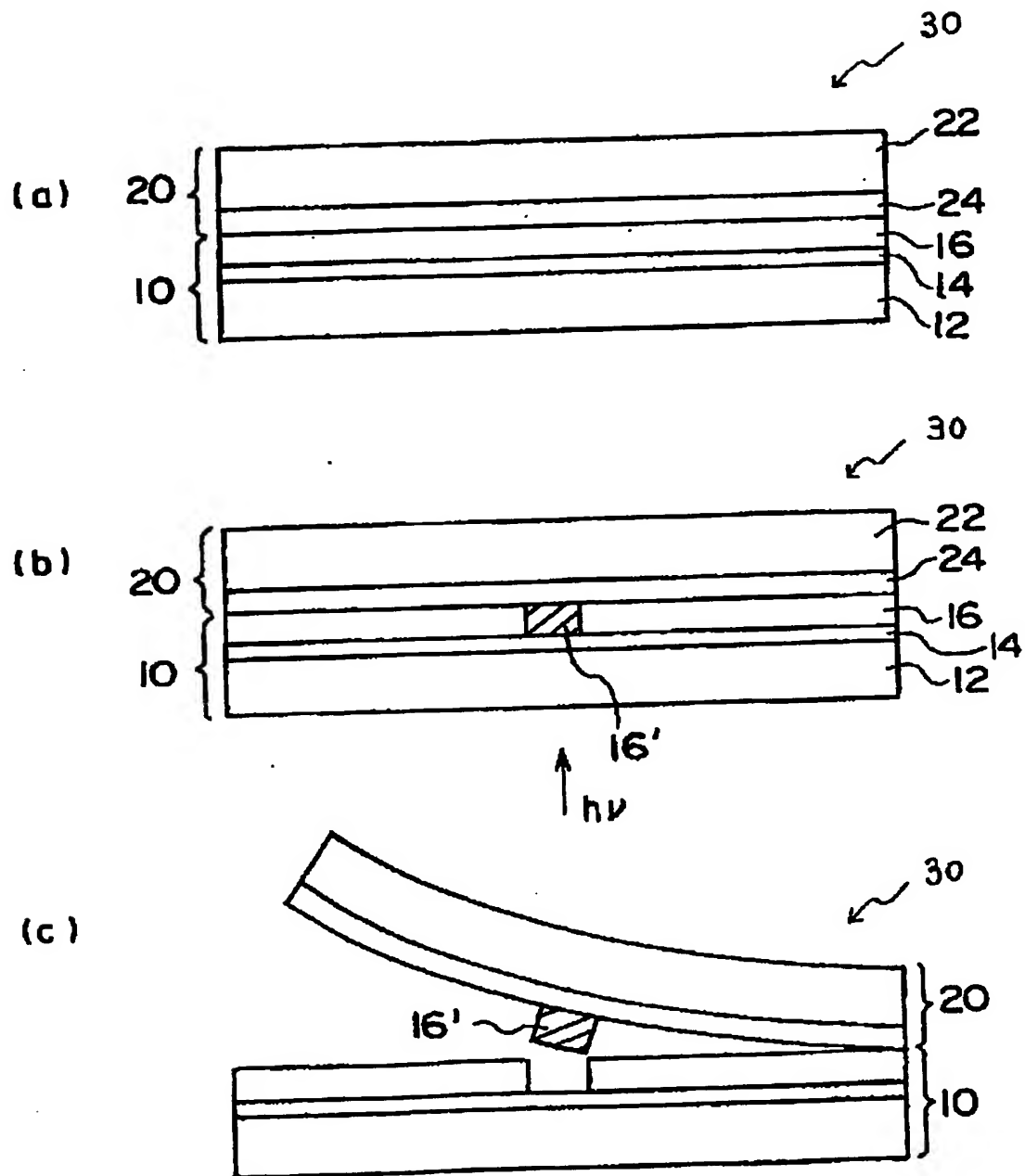
レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の画像記録直後の曝光されていないときの色相と曝光した後の色相との色差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ2以内であることを特徴とする多色画像形成材料。

11. 各熱転写シートにおいて、光熱変換層のバインダーの樹脂の沖津法により導かれるSP値が25以上であることを特徴とする請求の範囲第9項または第10項に記載の多色画像形成材料。

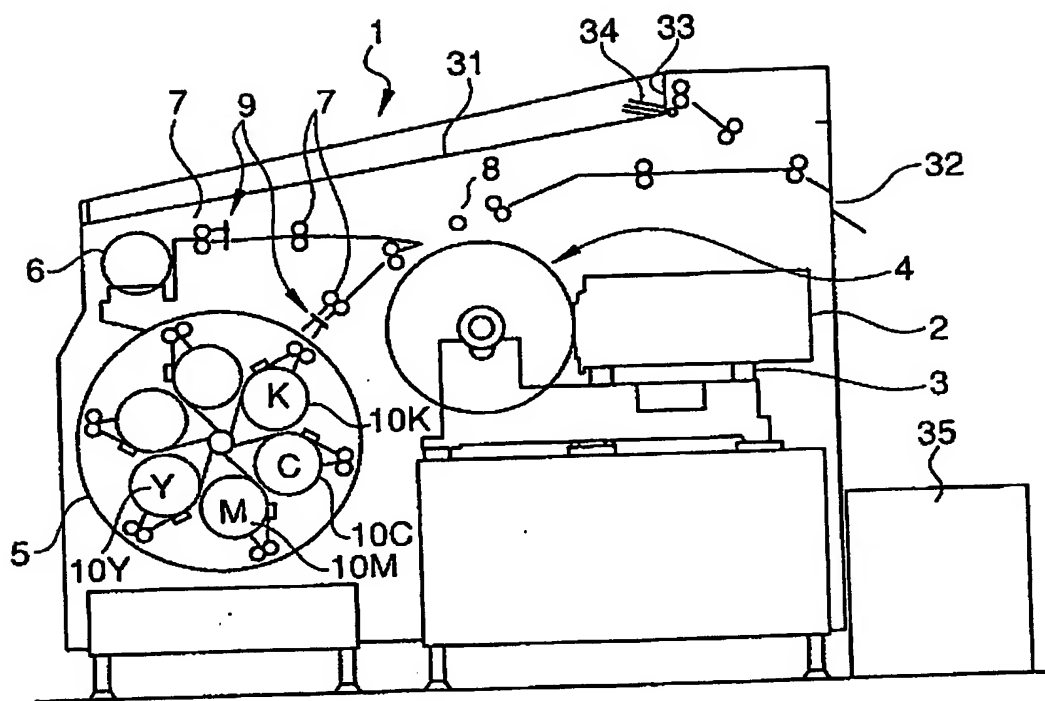
12. 光熱変換層に光熱変換物質として上記一般式(I')で表される色素が用いられていることを特徴とする請求の範囲第10項または第11項に記載の多色画像形成材料。

13. 記録画像の解像度が2000dpi以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の多色画像形成材料。

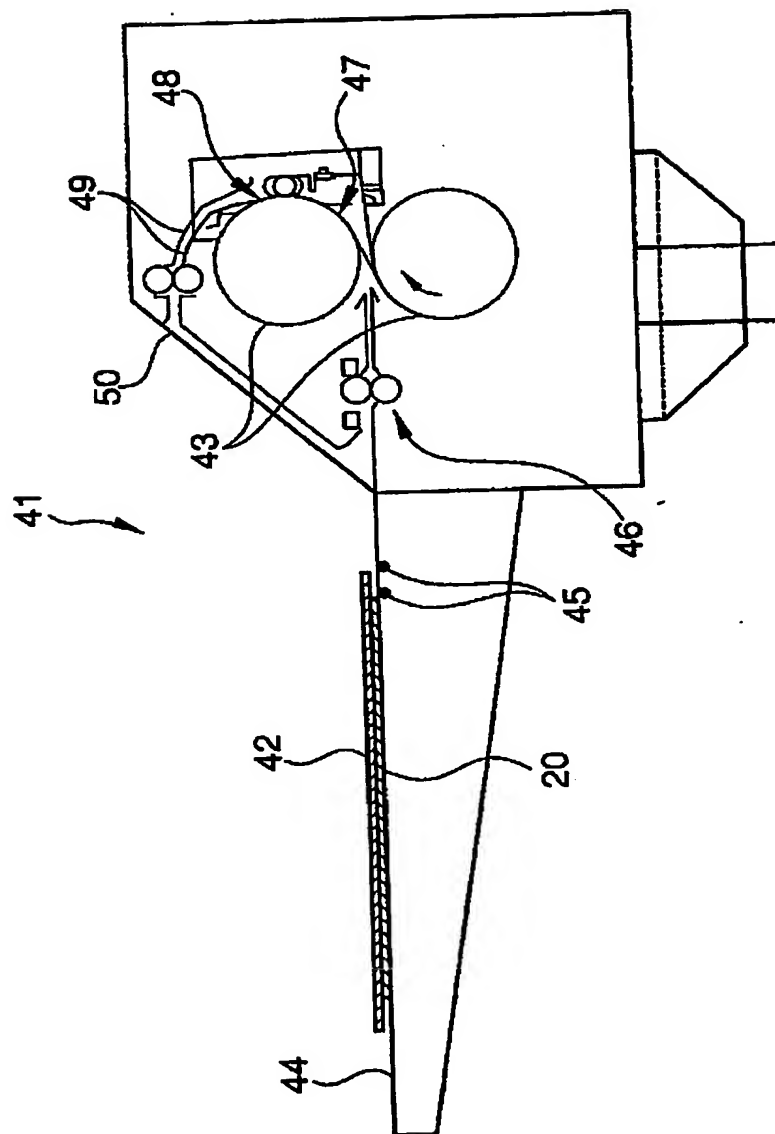
第 1 図



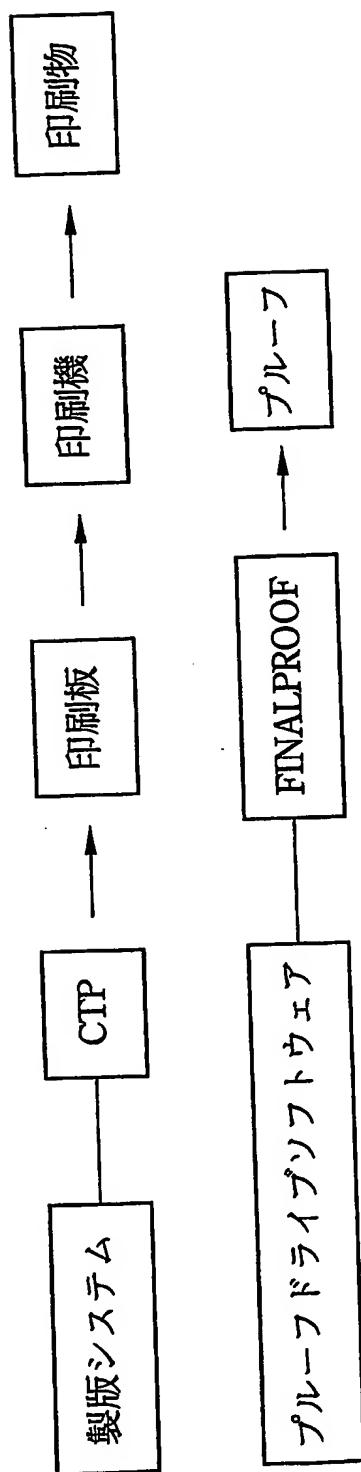
第 2 図



第 3 図



第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B41M5/38, B41M5/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B41M5/38, B41M5/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-348438 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims; Par. Nos. [0010] to [0012]; example 2; all drawings (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7, 13
P, X	JP 2002-362045 A (Konica Corp.), 18 December, 2002 (18.12.02), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7, 13
A	JP 11-334231 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 December, 1999 (07.12.99), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7, 13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 June, 2003 (25.06.03)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04106

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(see extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 2, 4, 5, 7, 13

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

1. Claims 1, 2, 4, 5, 7, 13 relate to a multicolor image forming layer using a thermal transfer sheet having on a support at least a photothermal conversion layer and an image forming layer, and containing poly-amide/-imide as the binder of the photothermal conversion layer.

2. Claim 3 relates to a multicolor image forming layer using a thermal transfer sheet having on a support at least a photothermal conversion layer and an image forming layer, and containing in the photothermal conversion layer poly-amide/-imide and a specific dye.

3. Claim 6 relate to a multicolor image forming layer using a thermal transfer sheet having on a support at least a photothermal conversion layer and an image forming layer, and containing poly-amide/-imide as the binder of the photothermal conversion layer, wherein a laser beam irradiation area in the photothermal conversion layer is specified in the degree of deformation.

4. Claim 8 relate to a multicolor image forming layer using a thermal transfer sheet having on a support at least a photothermal conversion layer and an image forming layer, and containing poly-amide/-imide as the binder of the photothermal conversion layer, wherein the relation between the optical concentration and the layer thickness of the photothermal conversion layer is specified.

5. Claims 9, 11 relate to a multicolor image forming material, wherein the difference, in a visible light region, between the reflectance of the image forming layer of a thermal transfer sheet prior to image recording by the application of a laser beam and the reflectance of an image forming layer transferred by laser beam application onto the image receiving layer of an image receiving sheet is up to 10% for the image forming layer of each thermal transfer sheet.

6. Claim 10 relates to a multicolor image forming material, wherein the color difference between the hue, when not exposed immediately after image recording, of an image forming layer transferred by laser beam application onto the image receiving layer of an image receiving sheet and the hue after exposed is up to 2 for the image forming layer of each thermal transfer sheet.

7. Claim 12 relates to a multicolor image forming material, wherein the difference, in a visible light region, between the reflectance of the image forming layer of a thermal transfer sheet prior to image recording by the application of a laser beam and the reflectance of an image forming layer transferred by laser beam application onto the image receiving layer of an image receiving sheet is up to 10% for the image forming layer of each thermal transfer sheet, and the SP value of resin of the photothermal conversion layer is at least 25; or a multicolor image forming material, wherein the color difference between the hue, when not exposed immediately after image recording, of an image forming layer transferred by laser beam application onto the image receiving layer of an image receiving sheet and the hue after exposed is up to 2 for the image forming layer of each thermal transfer sheet; wherein the photothermal conversion layer contains a specific dye.

(continued to extra sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04106

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

In the above 1-7, "a multicolor image forming material containing poly-amide/-imide as the binder of a photothermal conversion layer", "a multicolor image forming material provided with a photothermal conversion layer", or "a multicolor image forming material, wherein the difference, in a visible light region, between the reflectance of the image forming layer of a thermal transfer sheet prior to image recording by the application of a laser beam and the reflectance of an image forming layer transferred by laser beam application onto the image receiving layer of an image receiving sheet is up to 10% for the image forming layer of each thermal transfer sheet, and the SP value of resin of the photothermal conversion layer is at least 25; or a multicolor image forming material, wherein the color difference between the hue, when not exposed immediately after image recording, of an image forming layer transferred by laser beam application onto the image receiving layer of an image receiving sheet and the hue after exposed is up to 2 for the image forming layer of each thermal transfer sheet" that are considered to be special technical features within the meaning of PCT Rule 13.2 are considered to be a known multicolor image forming material as evidence in JP 11-348438 A (Dai Nippon Printing Co., Ltd.), therefore the above groups of inventions are not considered to be a group of invention so linked as to form a single general inventive concept.

Accordingly, the above groups of inventions are not related to fulfill the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/38, B41M5/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/38, B41M5/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 11-348438 A (大日本印刷株式会社) 1999. 12. 21, 特許請求の範囲、【0010】～【0012】、実施例2及び全図 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7, 13
PX	J P 2002-362045 A (コニカ株式会社) 2002. 12. 18, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7, 13
A	J P 11-334231 A (富士写真フイルム株式会社) 1999. 12. 7, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7, 13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 06. 03

国際調査報告の発送日

08.07. 03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
1, 2, 4, 5, 7, 13

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

1. 請求の範囲1, 2, 4, 5, 7, 13は、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層を有し、光熱変換層のバインダーとしてポリアミドイミドを含有する熱転写シートを用いた多色画像形成材料に関する発明である。
2. 請求の範囲3は、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層を有し、光熱変換層に、ポリアミドイミドと特定の色素を含有する熱転写シートを用いた多色画像形成材料に関する発明である。
3. 請求の範囲6は、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層を有し、光熱変換層のバインダーとしてポリアミドイミドを含有する熱転写シートを用いた多色画像形成材料であって、光熱変換層におけるレーザー光照射領域の変形の大きさを特定した発明である。
4. 請求の範囲8は、支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層を有し、光熱変換層のバインダーとしてポリアミドイミドを含有する熱転写シートを用いた多色画像形成材料であって、光熱変換層の光学濃度と層厚の関係を特定した発明である。
5. 請求の範囲9, 11は、レーザー光が照射され画像記録が行われる前の熱転写シートの画像形成層の反射率と、レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の反射率との可視光領域における差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ10%以下である多色画像形成材料に関する発明である。
6. 請求の範囲10は、レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の画像記録直後の曝光されていないときの色相と曝光した後の色相との色差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ2以内である多色画像形成材料に関する発明である。
7. 請求の範囲12は、レーザー光が照射され画像記録が行われる前の熱転写シートの画像形成層の反射率と、レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の反射率との可視光領域における差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ10%以下であり、光熱変換層の樹脂のSP値が25以上である多色画像形成材料、又は、レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の画像記録直後の曝光されていないときの色相と曝光した後の色相との色差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ2以内である多色画像形成材料において、光熱変換層に特定の色素を含有する多色画像形成材料に関する発明である。

上記1. ~7. の発明において、PCT規則13. 2の意味における特別の技術的事項と考えられる、「光熱変換層のバインダーとしてポリアミドイミドを含有する多色画像形成材料」、「光熱変換層を設けた多色画像形成材料」又は「レーザー光が照射され画像記録が行われる前の熱転写シートの画像形成層の反射率と、レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の反射率との可視光領域における差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ10%以下であり、光熱変換層の樹脂のSP値が25以上である多色画像形成材料、若しくは、レーザー光の照射により受像シートの受像層上に転写された画像形成層の画像記録直後の曝光されていないときの色相と曝光した後の色相との色差が、各熱転写シートの画像形成層についてそれぞれ2以内である多色画像形成材料」は、JP 11-348438 A (大日本印刷株式会社)に見られるように、既知の多色画像形成材料であると認められることから、上記の発明群は、単一の一般的発明概念を形成するように関連している一群の発明であるとは認められない。

したがって、上記の発明群同士は、単一性を満足する関係であるとはいえない。